



**Der Einfluss von ausgedehnten aromatischen Seitenwänden sowie  
von Donor-Substituenten auf die supramolekularen Eigenschaften  
von molekularen Klammern**

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
dem Fachbereich Chemie  
der Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von  
**Mireia Campañá Kuchenbrandt**  
aus Barcelona

Essen 2007

Referent:	Prof. Dr. Frank-Gerrit Klärner
Korreferent:	Prof. Dr. Dr. h. c. Reiner Sustmann
Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr. Mathias Ulbricht
Tag der Disputation:	13.12.2007

*„Hiermit bestätige ich, diese Arbeit nur mit den angegebenen  
Hilfsmitteln ohne fremde Hilfe angefertigt zu haben“.*



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2004 bis Juni 2007 am Institut für Organische Chemie der Universität Duisburg-Essen, Standort Essen, unter der Leitung von Prof. Dr. Frank-Gerrit Klärner angefertigt.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Frank-Gerrit Klärner für die Bereitstellung des interessanten Themas und für die exzellente fachliche Betreuung meiner Arbeit. Dank seiner konstruktiven Kritik, seinen Anregungen und seiner stetigen Bereitschaft, die Ergebnisse zu diskutieren, war erst die Anfertigung dieser Arbeit möglich.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Reiner Sustmann danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Herrn Prof. Dr. Mathias Ulbricht danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Frau Prof. Dr. Paola Ceroni danke ich für die UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen der Klammer **19b** und des Komplexes **8@19b**.

Herrn Prof. Dr. Roland Boese und Herrn Dipl.-Ing. Dieter Bläser danke ich für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen.

Herrn Dipl.-Ing. Heinz Bandmann und Herrn Dr. Torsten Schaller danke ich für die freundliche Unterstützung bei der Lösung jeglicher NMR-spektroskopischer Problemstellungen.

Frau Heike Wöll danke ich für die Durchführung der HPLC.

Herrn Dipl.-Ing. Werner Karow danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Herrn Rainer Poppek und Herrn Klaus Kowski danke ich für die Unterstützung bei technischen Problemen aller Art.

Frau Ingeborg Reiter danke ich für die Unterstützung bei bürokratischen Problemen aller Art.

Frau Caroline Breitkreuz und Herrn Marc Blecking danke ich für die Durchsicht dieser Arbeit.

Allen ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern gilt mein herzlicher Dank für die jederzeit gewährte Hilfe, die stets freundliche Arbeitsatmosphäre, sowie den intensiven Erfahrungsaustausch.

Der größte Dank kommt allerdings meiner Familie zu. Insbesondere meine Tante Bärbel und mein Onkel Lukas waren, vor allem in der schwierigen Anfangszeit in Deutschland, eine große Hilfe. Mein besonderer Dank gilt auch Marçal und meinen Eltern, die mich immer in jeder Hinsicht unterstützt haben.

A en Marçal, als meus pares i a les  
meves germanes

Im Rahmen dieser Arbeit wurde folgende Publikation veröffentlicht:

F.-G. Klärner, M. Campaña Kuchenbrandt, Synthesis of Molecular Tweezers and Clips by the Use of a Molecular Lego Set and their Supramolecular Functions, in *Strategies and Tactics in Organic Synthesis*, Volume 7, (Ed.: M. Harmata), Elsevier, im Druck.

Energie- und Druckwerte sollten nach DIN 1301 in der Einheit [J], bzw. [Pa] angegeben werden. Um den Vergleich mit den Werten früherer Arbeiten zu erleichtern, wurde in dieser Arbeit für die Energie die Einheit [cal] und für den Druck die Einheit [bar] verwendet.



---

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Supramolekulare Chemie	1
1.2	Nichtkovalente Wechselwirkungen aromatischer Moleküle	4
1.3	Synthetische Rezeptoren	8
1.4	Chemische Sensoren	16
1.5	Ziele der Arbeit	18
1.5.1	Synthese und Eigenschaften von molekularen Klammern mit PAH-Seitenwänden	18
1.5.2	Molekulare Klammern mit elektronendonator-substituierten Seitenwänden	22
<b>2</b>	<b>Durchführung</b>	<b>24</b>
2.1	Molekulare Klammern mit ausgedehnten Benzo-[ <i>k</i> ]-fluoranthen-Seitenwänden	24
2.1.1	Planung von molekularen Klammern mit ausgedehnten Seitenwänden	24
2.1.2	Molekulare Benzo-[ <i>k</i> ]-fluoranthen-Klammern mit einer zentralen Benzol-“Spacer“-Einheit <b>19b-d</b>	29
2.1.2.1	Retrosynthesen	34
2.1.2.2	Synthese von molekularen Benzo-[ <i>k</i> ]-fluoranthen-Klammern mit einer zentralen Benzol-“Spacer“-Einheit nach <i>Weg A</i>	36
2.1.2.3	Synthese von molekularen Benzo-[ <i>k</i> ]-fluoranthen-Klammern mit einer zentralen Benzol-“Spacer“-Einheit nach <i>Weg B</i>	39
2.1.3	Molekulare Klammern mit einer Benzo-[ <i>k</i> ]-fluoranthen-Seitenwand und einer Naphthalin-Seitenwand <b>58</b>	47
2.1.3.1	Synthese der molekularen Klammern mit einer Benzo-[ <i>k</i> ]-fluoranthen-Seitenwand und einer Naphthalin-Seitenwand <b>58b</b>	47
2.1.3.2	Synthese der wasserlöslichen molekularen Klammer mit einer Benzo-[ <i>k</i> ]-fluoranthen-Seitenwand und einer Naphthalin-Seitenwand <b>58f</b>	48
2.1.4	Molekulare Benzo-[ <i>k</i> ]-fluoranthen-Klammern mit einer zentralen Naphthalin-“Spacer“-Einheit <b>20d</b>	51
2.1.4.1	Synthese der molekularen Benzo-[ <i>k</i> ]-fluoranthen-Klammern mit einer zentralen Naphthalin-“Spacer“-Einheit	51
2.1.5	Eigenschaften der molekularen Klammern mit ausgedehnten Seitenwänden	54
2.1.5.1	Struktur der Benzo-[ <i>k</i> ]-fluoranthen Klammern	54

2.1.5.2	UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften	66
2.1.5.3	Fluoreszenzspektroskopische Eigenschaften	67
2.1.6	Rezeptoreigenschaften der molekularen Klammern mit ausgedehnten Seitenwänden	69
2.1.6.1	Die $^1\text{H}$ -NMR-Titrationsmethode zur Bestimmung von Assoziationskonstanten ( $K_a$ ), Sättigungsverschiebungen ( $\Delta\delta_{\text{max}}$ ) und Gibbs-Assoziationsenthalpien	72
2.1.6.2	Bestimmung von Assoziationskonstanten durch Fest-Flüssig-Extraktion	84
2.1.6.3	Bestimmung von Assoziationskonstanten durch Fluoreszenztitration	92
2.1.6.3.1	Fluoreszenzspektroskopische Eigenschaften der Benzo-[ $k$ ]-fluoranthen-Klammern und ihre TNF-Komplexe	93
2.1.6.4	UV/Vis-Spektroskopische Eigenschaften der Benzo-[ $k$ ]-fluoranthen-Klammern und ihrer Komplexe. Kolorimetrische Sensoren.	99
2.1.6.5	Diskussion der Wirt-Gast-Komplexbildung mit den molekularen Klammern mit ausgedehnten PAH-Seitenwänden	105
2.1.6.6	Stabilität der Komplexe der molekularen Klammern <b>19b</b> und <b>19d</b> mit ausgedehnten PAH-Seitenwänden im Vergleich zu den Komplexen anderer molekularer Klammern <b>6b-d</b> , <b>9b-d</b> , <b>11</b> und Pinzetten <b>5a,b</b>	108
2.1.6.7	Diskussion der Strukturen der Komplexe der molekularen Klammern <b>19b</b> und <b>19d</b> mit ausgedehnten PAH-Seitenwänden	119
2.1.6.8	Rezeptoreigenschaften der Benzo-[ $k$ ]-fluoranthen-Klammer mit Naphthalin-"Spacer"-Einheit <b>20d</b>	145
2.1.6.8.1	Stabilität der Komplexe der Klammer <b>20d</b> mit Naphthalin-"Spacer"-Einheit und PAH-Seitenwänden im Vergleich zu den Komplexen anderer molekularer Klammern mit Naphthalin-"Spacer"-Einheit <b>7b</b> und <b>10d</b>	149
2.1.6.8.2	Diskussion der Komplexstrukturen	151
2.1.6.8.3	Die Benzo-[ $k$ ]-fluoranthen-Klammer mit Naphthalin-"Spacer"-Einheit <b>20d</b> als Rezeptor für Buckminsterfulleren $\text{C}_{60}$	155
2.1.6.9	Eigenschaften der wasserlöslichen molekularen Klammer mit einer Benzo-[ $k$ ]-fluoranthen-Seitenwand und einer Naphthalin-Seitenwand <b>58f</b>	159
2.2	<b>Molekulare Klammern mit elektronendonator-substituierten Naphthalin-Seitenwänden</b>	170
2.2.1	Terminal dipyrrolidino-substituierte molekulare Klammern <b>91</b>	172
2.2.1.1	Retrosynthese	174
2.2.1.2	Synthese der terminal dipyrrolidino-substituierten molekularen Klammern	174
2.2.2	Syntheseversuch zur Darstellung einer terminal tetrapyrrolidino-substituierten Klammer	184

2.2.3	Eigenschaften der molekularen Klammern mit elektronendonord-substituierten Naphthalin-Seitenwänden	186
2.2.3.1	UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften der terminal dipyrrolidino-substituierten molekularen Klammern	186
2.2.3.2	Fluoreszenz-spektroskopische Eigenschaften der terminal dipyrrolidino-substituierten molekularen Klammern	187
2.2.4	Rezeptoreigenschaften der terminal dipyrrolidino-substituierten molekularen Klammern <b>91</b>	189
2.2.4.1	Bestimmung von Assoziationskonstanten ( $K_a$ ), Sättigungsverschiebungen ( $\Delta\delta_{\max}$ ) und Gibbs-Assoziationsenthalpien mittels der $^1\text{H}$ -NMR-Titrationsmethode	189
2.2.4.2	UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften des TCNB@ <b>91d</b> Komplexes	193
2.2.4.3	Fluoreszenzspektroskopische Eigenschaften der terminal dipyrrolidino-substituierten molekularen Klammern <b>91</b>	194
2.2.4.4	Stabilität der Komplexe der terminal dipyrrolidino-substituierten molekularen Klammern im Vergleich zu den Komplexen anderer Rezeptoren	196
2.2.4.5	Diskussion der Wirt-Gast-Komplexstrukturen	203
2.2.5	Eigenschaften der wasserlöslichen molekularen Klammer mit terminal dipyrrolidino-substituierten Naphthalin-Seitenwänden <b>91f</b>	210
2.2.5.1	Selbstassoziation in Wasser	210
2.2.5.2	Rezeptoreigenschaften in Methanol	214
<b>2.3</b>	<b>Chinonklammern und strukturverwandte Chinone</b>	219
2.3.1	Retrosynthesen	220
2.3.2	Synthese der Chinon-Benzo-[ <i>k</i> ]-fluoranthen-Klammer <b>19g</b> und des strukturverwandten Chinons <b>83g</b>	221
2.3.3	UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften der Chinon-Benzo-[ <i>k</i> ]-fluoranthen-Klammer und eines strukturverwandten Chinons	223
<b>3</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	228
<b>3.1</b>	<b>Molekulare Klammern mit ausgedehnten Benzo-[<i>k</i>]-fluoranthen-Seitenwänden</b>	228
3.1.1	Molekulare Klammern mit einer Benzo-[ <i>k</i> ]-fluoranthen-Seitenwand und einer Naphthalin-Seitenwand	234
<b>3.2</b>	<b>Molekulare Klammern mit elektronendonord-substituierten Naphthalin-Seitenwänden</b>	236

---

<b>3.3</b>	<b>UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften der Chinon-Benzo-[<i>k</i>]-fluoranthen-Klammer und eines strukturverwandten Chinons</b>	<b>239</b>
<b>3.4</b>	<b>Ausblick</b>	<b>240</b>
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>241</b>
<b>4.1</b>	<b>Allgemeine experimentelle Methoden</b>	<b>241</b>
<b>4.2</b>	<b>Allgemeine analytische und spektroskopische Methoden</b>	<b>242</b>
<b>4.3</b>	<b>Synthesen</b>	<b>244</b>
4.3.1	Synthese der Benzo-[ <i>k</i> ]-fluoranthen-Klammern mit zentraler Benzol-„Spacer“-Einheit <b>19</b>	244
4.3.2	Synthese molekularer Klammern mit einer Benzo-[ <i>k</i> ]-fluoranthen-Seitenwand und einer Naphthalin-Seitenwand <b>58</b>	259
4.3.3	Synthese der Benzo-[ <i>k</i> ]-fluoranthen-Klammer mit zentraler Naphthalin-„Spacer“-Einheit <b>20d</b>	274
4.3.4	Synthese der Klammern mit zentraler Benzol-„Spacer“-Einheit und terminal disubstituierten Seitenwänden <b>91</b>	277
4.3.5	Synthese der Chinon-Benzo-[ <i>k</i> ]-fluoranthen-Klammer <b>19g</b> und des strukturverwandten Chinons <b>83g</b>	291
<b>4.4</b>	<b>Bestimmung der Assoziationskonstanten <math>K_a</math></b>	<b>302</b>
4.4.1	Bestimmung der Assoziationskonstanten $K_a$ durch $^1\text{H}$ -NMR-Titrationsexperimente	302
4.4.1.1	$^1\text{H}$ -NMR-Titrationen mit konstanter Substratkonzentration	303
4.4.1.2	$^{13}\text{C}$ -NMR-Titration des Komplexes <b>84@20d</b> mit konstanter Substratkonzentration	330
4.4.1.3	$^1\text{H}$ -NMR-Verdünnungstitrationen	331
4.4.2	Bestimmung der Assoziationskonstanten $K_a$ durch Fluoreszenztitrationen	337
<b>4.5</b>	<b>Kristallstrukturanalysen</b>	<b>342</b>
4.5.1	Kristallstrukturanalyse der Benzo-[ <i>k</i> ]-fluoranthen-Klammer <b>19d</b>	342
4.5.2	Kristallstrukturanalyse der Benzo-[ <i>k</i> ]-fluoranthen-Klammer <b>19b</b>	349
4.5.3	Kristallstrukturanalyse von <b>35</b>	361
<b>5</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>365</b>



## Abkürzungsverzeichnis

In dieser Arbeit wurden folgende Abkürzungen verwendet:

a. u.	frei gewählte Einheit (arbitrary unit)
Ac <sub>2</sub> O	Essigsäureanhydrid
CT	charge-transfer
DBU	1,8-Diazobicyclo[5.4.0]undec-7-en
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyan- <i>p</i> -benzochinon
DHNA	1,3-Dihydroxynaphthalin-2-carbonsäure
DMAP	<i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DNN	Dinaphthonorbornadien
EDA	Elektronen-Donor-Akzeptor
EPS	elektrostatische Potentialoberfläche (electrostatic potential surface)
<i>et al.</i>	und andere (lat.: et alia)
Et <sub>3</sub> N	Triethylamin
HMBC	Hetero Multiple Bond Connectivity
HMQC	Hetero Multiple Quantum Coherence
MeI	Methyliodid
MEP	molekulares elektrostatisches Potential (molecular electrostatic potential)
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
OMe	Acetat(gruppe)
OMe	Methoxy(gruppe)
<i>t</i> BuOK	Kalium- <i>tert.</i> -butanolat
TCNB	1,2,4,5-Tetracyanbenzol
TCNQ	7,7,8,8-Tetracyan- <i>o</i> -chinodimethan
TNF	Trinitrofluorenyliden



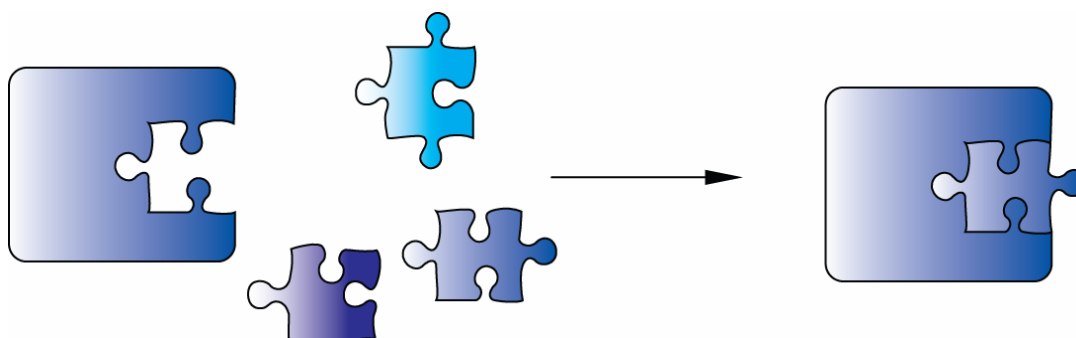
# 1 Einleitung

## 1.1 Supramolekulare Chemie

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einem Teil der Chemie, der in den letzten Jahrzehnten immer mehr an Bedeutung gewonnen hat, die supramolekulare Chemie. Dieser Bereich der Chemie wurde erstmals 1978 von Lehn erwähnt.<sup>[1]</sup>

Während die molekulare Chemie sich mit Molekülen beschäftigt, deren Aufbau durch kovalente Synthese erfolgt, sind es in der supramolekularen Chemie die schwächeren, nicht-kovalenten intermolekularen Wechselwirkungen, die zur Bildung der Überstrukturen führen, den sogenannten Supramolekülen.<sup>[2]</sup> Die einzelnen Bausteine, die Moleküle, behalten bei der Bildung eines Supramoleküls ihre Individualität, da keine chemische Reaktion stattfindet und demzufolge keine kovalenten Bindungen gebrochen oder geknüpft werden. Die Assoziate können trotzdem völlig neue Eigenschaften besitzen.

Im Aufbauvorgang einer supramolekularen Verbindung, der als molekulare Erkennung bezeichnet wird, sind zwei Partner beteiligt, ein Wirt- oder Rezeptormolekül mit einer konkaven und ein Gast- oder Substratmolekül mit einer konvexen Topologie. Konvergieren die Bindungsstellen eines Moleküls im Komplex, so wird dieses Molekül als Rezeptor bezeichnet. Divergieren sie dagegen, handelt es sich um ein Substrat.<sup>[3]</sup>



**Abbildung 1.1:** Schematische Darstellung des Schlüssel-Schloß Prinzips.

Der Grundstein zum Verständnis der molekularen Erkennung, die sowohl die Selektion als auch die Bindung von Substratmolekülen umfasst, wurde schon vor über 100 Jahren von Emil Fischer gelegt, als er 1894 die Wirkungsweise von Enzymen erforschte und das Schlüssel-Schloß-Prinzip<sup>[4]</sup> formulierte (Abbildung 1.1). Nach dieser Theorie, erfolgt die Enzym-

Substrat-Komplexbildung nur, wenn die Größe, die Form und die Bindungsmotive des Enzyms bzw. des Rezeptors und des Substrates komplementär sind.

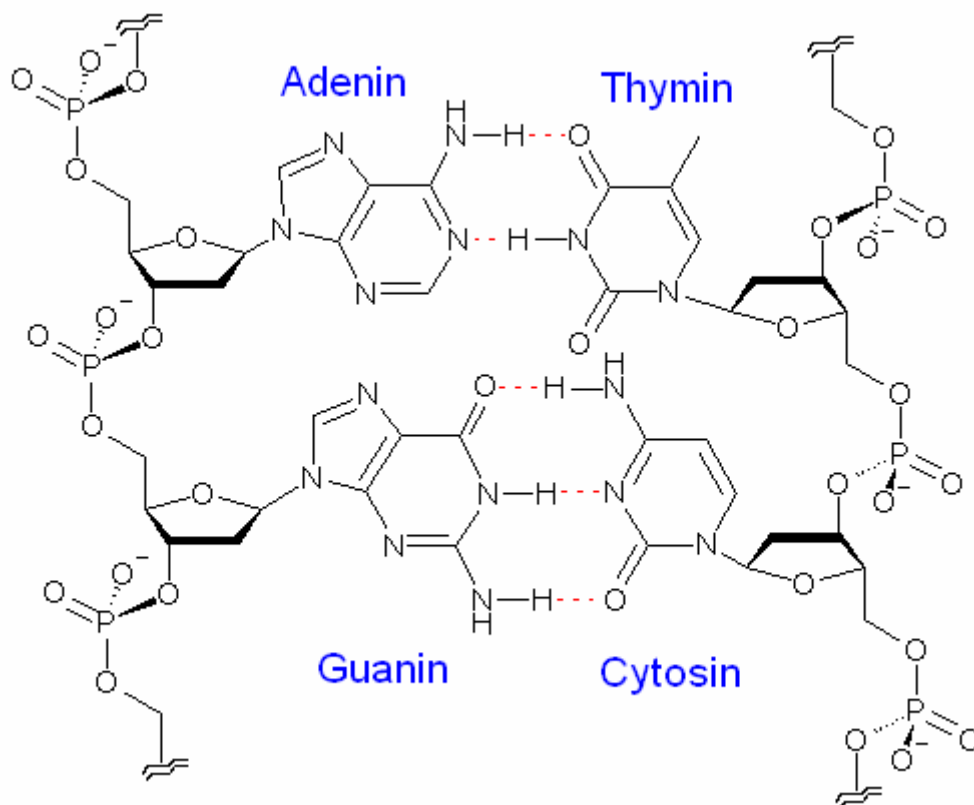
Im Jahre 1958 wurde dieser Ansatz von Koshland durch das "Induced-fit" Modell<sup>[5]</sup> erweitert (Abbildung 1.2). Demnach kommt es im Enzym, in Anwesenheit eines bestimmten Substrates, zu einer substratinduzierten und substratspezifischen Struktur- oder Konformationsänderung, die zu einem komplementären Zustand führt.<sup>[6]</sup>



**Abbildung 1.2:** Schematische Darstellung des "Induced-fit"-Modells.

In biologischen Systemen spielen Wirt-Gast bzw. Rezeptor-Substrat-Wechselwirkungen eine besondere Rolle. Es sind Supramoleküle aus Proteinen und Liganden, die komplexe Prozesse wie enzymatische Transformationen, Signalübertragungen oder Substanztransport kontrollieren. Neben der molekularen Erkennung ist ein zweites Konzept zu nennen, dessen Relevanz nicht übersehen werden darf, die Selbstorganisation.<sup>[7-10]</sup> Als solche bezeichnet man die spontane Ausbildung funktioneller Überstrukturen auf Basis zwischenmolekularer Kräfte. Die Funktion der Proteine in biologischen Systemen wird durch ihre Struktur (Sekundär-, Tertiär- und Quartärstruktur) stark beeinflusst. Die Entstehung dieser Strukturen beruht auch auf zwischenmolekularen Kräften zwischen den Aminosäuren und ist somit Folge der Selbstorganisation.

An der helikalen Struktur des DNA-Doppelstranges<sup>[11, 12]</sup> erkennt man die Effektivität, die beide Konzepte der supramolekularen Chemie zusammen mit sich bringen. Zunächst ist die molekulare Erkennung, die auf der selektiven Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen der Basen Adenin und Thymin, sowie Guanin und Cytosin beruht, entscheidend für die Ausbildung des Doppelstranges (Abbildung 1.3).



**Abbildung 1.3:** Aufbau des DNA-Doppelstranges durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen.

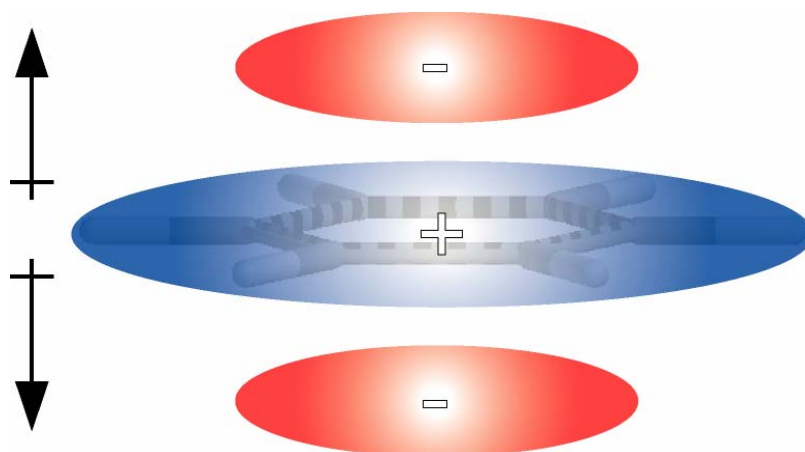
Nachfolgend ermöglichen die aromatischen Systeme der Basen intramolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, die zur Selbstassoziation und der charakteristischen helikalen Struktur führen.

Ziel der supramolekularen Chemie ist es, neuartige zur molekularen Erkennung und Selbstorganisation fähige einfache Systeme zu synthetisieren, zu charakterisieren und auf ihre Eigenschaften hin zu untersuchen. Somit können neue Erkenntnisse über komplexere supramolekulare Systeme erhalten werden, die zur Entwicklung neuer Substanzen und Wirkstoffe hilfreich sein können.

## 1.2 Nichtkovalente Wechselwirkungen aromatischer Moleküle

Durch den Begriff "nichtkovalent" wird eine Vielfalt anziehender und abstoßender Kräfte beschrieben. Die attraktiven Wechselwirkungen in hochorganisierten supramolekularen Strukturen sind auf eine Kombination dieser schwachen, aber häufig hoch spezifischen zwischenmolekularen Kräfte zurückzuführen. Unter anderem sind die Wasserstoffbrückenbindungen,<sup>[13-17]</sup> Ionenpaarbildung,<sup>[18-21]</sup> Aren-Aren-Wechselwirkungen<sup>[22-25]</sup> sowie die weniger spezifischen van-der-Waals- oder Dispersionskräfte hervorzuheben. Die dominierende Kraft hängt von der Art der wechselwirkenden Moleküle ab. Sowohl im Bereich der supramolekularen Chemie, als auch in biologischen Erkennungsvorgängen sind neben den Wasserstoffbrückenbindungen die Aren-Aren-Wechselwirkungen von großer Bedeutung.<sup>[26]</sup>

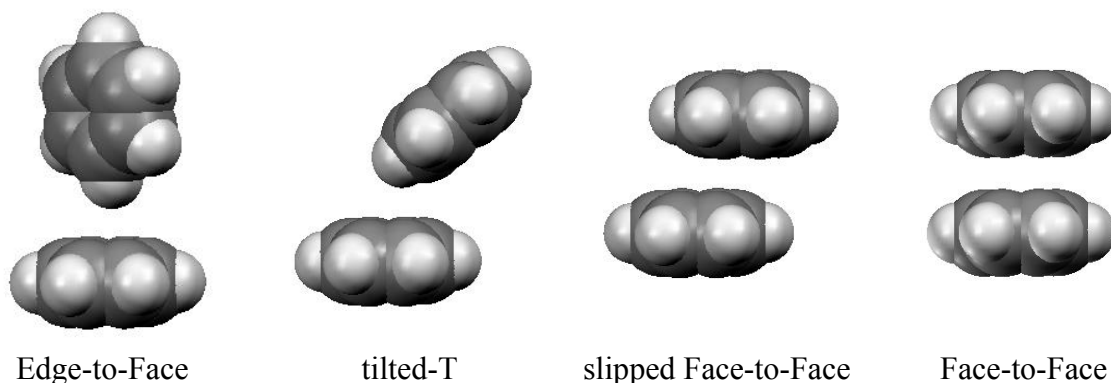
Die Aren-Aren-Wechselwirkungen gründen sich nicht nur auf London-Dispersionswechselwirkungen sondern auch auf elektrostatische Kräfte, was sich am Beispiel des Benzolringes sehr gut erklären lässt. Das konjugierte System hat eine hohe Polarisierbarkeit zur Folge, die schwache, induzierte und dispersive Wechselwirkungen ermöglicht. Den elektrostatischen Beitrag, der einen beachtlichen Einfluss auf die Wechselwirkungsgeometrie ausübt,<sup>[26]</sup> liefert das Quadrupolmoment des Ringes (Abbildung 1.4).



**Abbildung 1.4:** Darstellung des Quadrupolmoments von Benzol.

Auf diese Aren-Aren-Wechselwirkungen wurde man erstmals aufmerksam als in der Röntgenstruktur<sup>[27-29]</sup> von Benzol eine bevorzugte Edge-to-Face-Anordnung (Kante-auf-Fläche) der Benzoleinheiten entdeckt wurde (Abbildung 1.5). Auch in der Gasphase und in

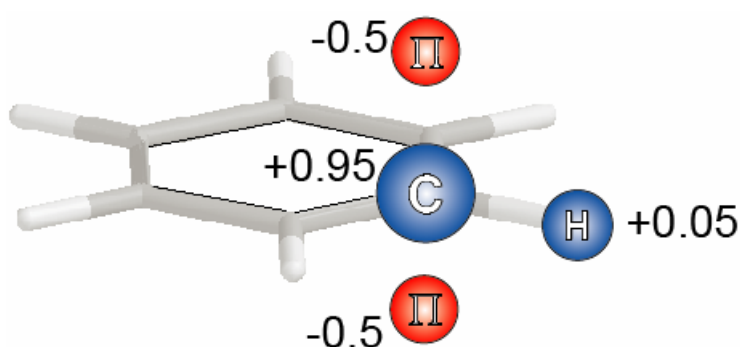
flüssigem Zustand wurde die Edge-to-Face-Anordnung durch Molekularstrahl-spektroskopie<sup>[30, 31]</sup> und <sup>1</sup>H-NMR-Studien<sup>[32]</sup> für das Benzoldimer nachgewiesen.



**Abbildung 1.5:** Schematische Darstellung der relativen Orientierungen der Benzolringe im Benzoldimer.

Bei der Analyse von Proteinkristallstrukturen fanden Burley und Petsko heraus, dass viele aromatische Einheiten der Aminosäure-Seitenketten ebenfalls eine Edge-to-Face-Anordnung einnehmen.<sup>[33-35]</sup>

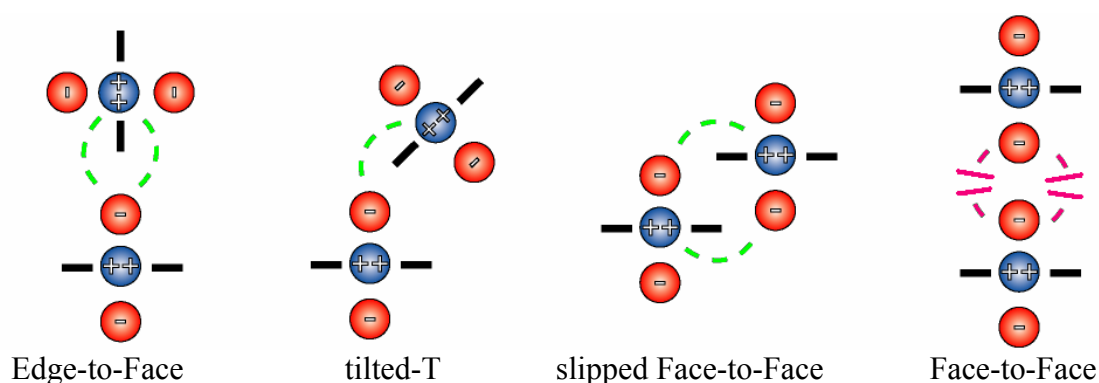
Sowohl mit quantenmechanischen Rechnungen als auch mit Hilfe des Modells des "idealisierten  $\pi$ -Atoms" lässt sich vorhersagen, ob eine Orientierung der Benzolringe im Benzoldimer energetisch günstig ist (Abbildung 1.5 und Abbildung 1.7). Das rein elektrostatische Modell des "idealisierten  $\pi$ -Atoms" wurde von Hunter und Sanders entwickelt.<sup>[36, 37]</sup>



**Abbildung 1.6:** Idealisiertes  $\pi$ -Atom im Benzol.<sup>[36]</sup>

Demnach werden die  $\pi$ -Atome aromatischer Einheiten bis auf Punktladungen verkleinert. Negative Ladungen stellen Bereiche mit hoher  $\pi$ -Elektronendichte dar und positive Ladungen entsprechend Bereiche mit niedriger  $\pi$ -Elektronendichte. Dabei muss immer darauf geachtet

werden, dass am idealisierten  $\pi$ -Atom die Elektroneutralität gewahrt wird. Die Ladungsverteilung eines idealisierten  $\pi$ -Atoms im Benzol wird in Abbildung 1.6 gezeigt. Aus den in Abbildung 1.5 dargestellten relativen Orientierungen der Benzolringe im nichtkovalenten Benzoldimer stellt nach quantenchemischen Rechnungen die Edge-to-Face-Anordnung das globale Minimum dar. Die Tilted-T-Anordnung und die Slipped-Face-to-Face-Anordnung weisen dennoch nahezu gleiche Wechselwirkungsenergien auf.<sup>[22, 23, 38-42]</sup> Mit der Anwendung des Modells des idealisierten  $\pi$ -Atoms kann man ähnliche Schlüsse ziehen, da alle drei Orientierungen durch attraktive elektrostatische Wechselwirkungen stabilisiert werden.

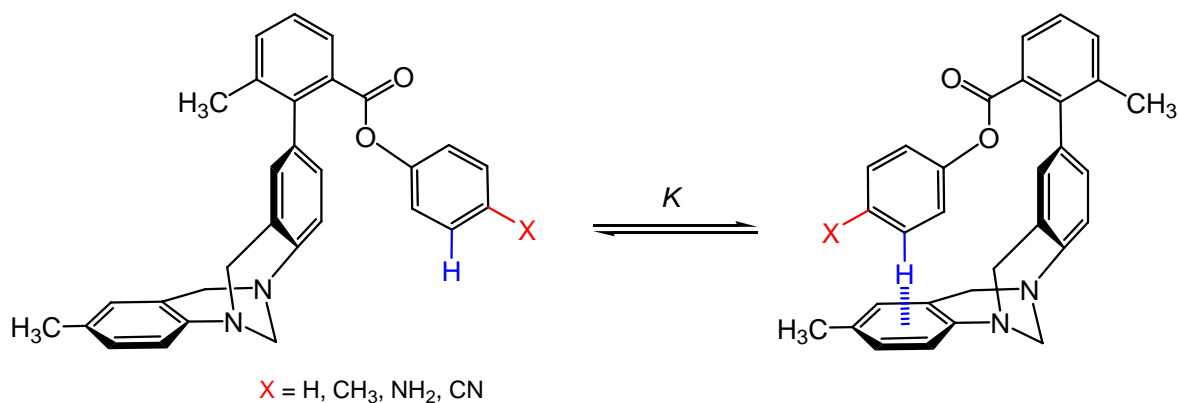


**Abbildung 1.7:** Relative Orientierungen des Benzoldimers im Modell des idealisierten  $\pi$ -Atoms von Hunter und Sanders.<sup>[36]</sup>

Lediglich in der Face-to-Face-Anordnung kommt es nach dem Modell von Hunter und Sanders zu repulsiven elektrostatischen Wechselwirkungen, was dazu führt, diese Orientierung als ungünstig einzustufen (Abbildung 1.7). Nach quantenmechanischen Rechnungen ist die Face-to-Face-Anordnung zwar die energetisch ungünstigere Orientierung, dennoch ist sie eine Minimumstruktur bei der attraktive Aren-Aren-Wechselwirkungen auftreten. Im Modell von Hunter und Sanders werden die Strukturen des Benzoldimers korrekt beschrieben, der Einfluss der Elektrostatik wird aber etwas überbewertet.<sup>[43]</sup>

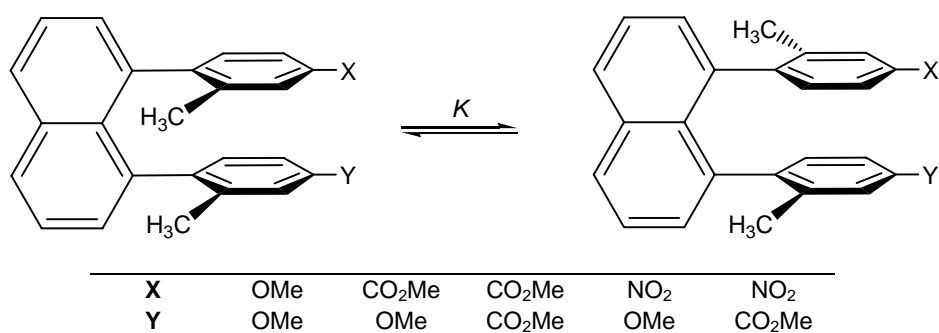
Mit der Hilfe einer molekularen Torsionswaage wurde der stabilisierende Effekt der Edge-to-Face-Anordnung von Wilcox *et al.* weiter untersucht.<sup>[24, 44]</sup> Es konnte nachgewiesen werden, dass das in Abbildung 1.8 gezeigte Gleichgewicht auf die Seite der gefalteten Konformation verschoben ist, was auf attraktive Wechselwirkungen zwischen den terminalen Arylgruppen zurückzuführen ist.





**Abbildung 1.8:** Molekulare Torsionswaage nach Wilcox *et al.*<sup>[24, 44]</sup> zur Untersuchung der Edge-to-Face-Anordnung. Das Gleichgewicht liegt auf der Seite der gefalteten Konformation.

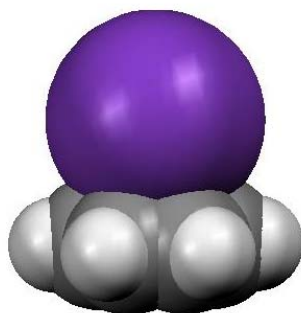
Der stabilisierende Effekt gründet sich hauptsächlich auf Dispersionswechselwirkungen, da sich der Einfluss der Substituenten X auf das Konformerengleichgewicht nicht einfach durch den Beitrag elektrostatischer Wechselwirkungen deuten lässt. Die elektrostatischen Wechselwirkungen spielen dennoch eine wichtige Rolle in den von Siegel *et al.* durchgeführten Experimenten zur Untersuchung der Rotationsbarrieren in substituierten 1,8-Diarylnaphthalinen. Nach dem Modell von Hunter und Sanders ist die elektrostatische Wechselwirkung zwischen zwei parallel angeordneten Aromaten repulsiv und kann durch Variation der Ringsubstituenten modifiziert werden.



**Abbildung 1.9:** Konformationsgleichgewicht der von Siegel *et al.*<sup>[45, 46]</sup> untersuchten 1,8-Diarylnaphthaline.

Die Analyse der Face-to-Face-Wechselwirkung durch Variation der X und Y Substituenten (Abbildung 1.9) bestätigt dieses Modell. So wird die Face-to-Face-Anordnung durch elektronenziehende Substituenten stabilisiert, da sich die elektrostatische Abstoßung verringert. Elektronenschiebende Substituenten hingegen destabilisieren die Face-to-Face-Anordnung, da sie die elektrostatische Abstoßung erhöhen. Das spiegelt sich in der Erhöhung bzw. Erniedrigung der Rotationsbarriere wider.

Bei aromatischen Systemen mit deutlich unterschiedlichem Elektronenbedarf kann es zu Elektronen-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen (EDA)-Wechselwirkungen kommen.<sup>[47]</sup> Die entsprechenden Komplexe werden oft als Charge-Transfer-Komplexe bezeichnet, woraus man irrtümlich schlussfolgern könnte, dass die Stabilität dieser Komplexe hauptsächlich auf die eigentliche CT-Wechselwirkung beruht.<sup>[48]</sup> Diese führt hauptsächlich zur Stabilisierung der elektronisch angeregten Zustände.



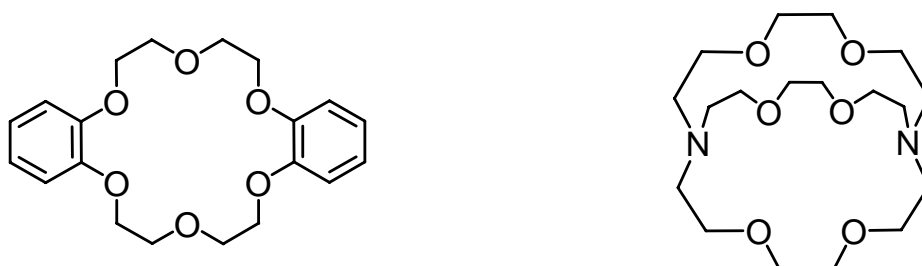
**Abbildung 1.10:** Schematische Darstellung der Kation- $\pi$ -Wechselwirkung am Beispiel des Kaliumkation-Benzol-Komplexes.

Zusätzlich sind noch die Wechselwirkungen von Aromaten mit positiv geladenen Ionen, die Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen<sup>[26, 49]</sup> zu nennen. Diese wurden von Kebarle *et al.*<sup>[50]</sup> zum ersten Mal erforscht. Gasphasen-Experimente zeigten, dass sowohl Benzol als auch Aromaten im Allgemeinen mit organischen und anorganischen Kationen stabile Komplexe bilden können.<sup>[49]</sup> Nach theoretischen Rechnungen ergibt sich die in Abbildung 1.10 dargestellte Struktur, in der das Kation entlang der  $C_6$ -Achse über der Ringebene positioniert ist. Das stimmt mit dem Quadrupolmoment des Benzols überein.

### 1.3 Synthetische Rezeptoren

Beim Design eines synthetischen Rezeptors spielen mehrere Faktoren eine entscheidende Rolle. Es müssen einfache Systeme synthetisiert werden, die aber gleichzeitig als Modelle für komplizierte biologische Systeme fungieren können. Breslow<sup>[51]</sup> fand heraus, dass die Komplexbildung durch eine gute Präorganisation des Wirts erheblich begünstigt wird, da in präorganisierten Systemen die entropisch ungünstigen Reorganisationsprozesse entfallen. Schon früh wurde erkannt, dass neben der Präorganisation die Anzahl<sup>[52]</sup> und die Größe<sup>[53]</sup> der

Kontaktflächen zwischen Wirt und Substrat ein entscheidender Faktor sind. Je mehr komplementäre Kontaktstellen und je größer die Kontaktfläche ist, desto effektiver wird die molekulare Erkennung und um so stabilere Komplexe werden gebildet. Die Präorganisation zeigte sich bereits bei den Kronenethern (Abbildung 1.11, links). Diese flexiblen Monocyclen, die sogenannten Coronanden, wurden von Pedersen<sup>[54-56]</sup> entwickelt.

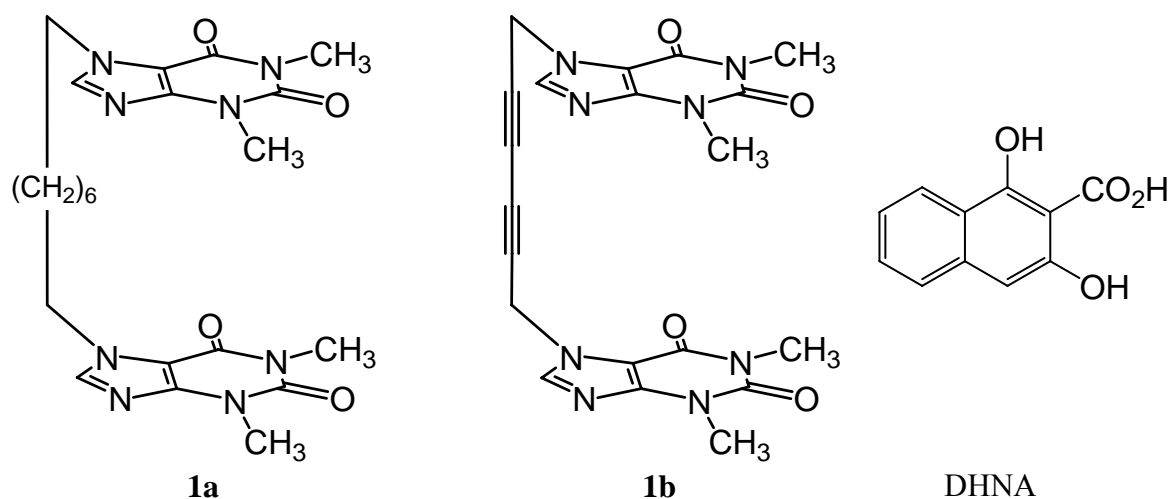


**Abbildung 1.11:** Einer der ersten Kronenether nach Pedersen (links) und ein Kryptand nach Lehn (rechts).

Eine ähnliche Art von Makrocyclen, die bicyclischen käfigartigen Kryptanden, wurde von Lehn<sup>[57]</sup> erforscht (Abbildung 1.11, rechts). Beide Rezeptoren komplexieren hochselektiv Alkali- und Erdalkalimetallionen, wobei die Sorte die gebunden werden kann, von der Größe der Kavität und vom Ionenradius abhängt.

Erwähnenswert ist die Entwicklung und Erforschung der Spheranden<sup>[58]</sup> durch Cram, die ersten synthetischen Wirt-Systeme, die aufgrund ihrer sehr gut präorganisierten Strukturen besonders stabile Wirt-Gast-Komplexe bilden. Makrocyclen wie Cyclodextrine,<sup>[59-61]</sup> Cyclophane,<sup>[9, 49, 62, 63]</sup> Carceranden<sup>[64, 65]</sup> und Cryptophane<sup>[66-68]</sup> wurden zur Komplexierung aromatischer Verbindungen synthetisiert.

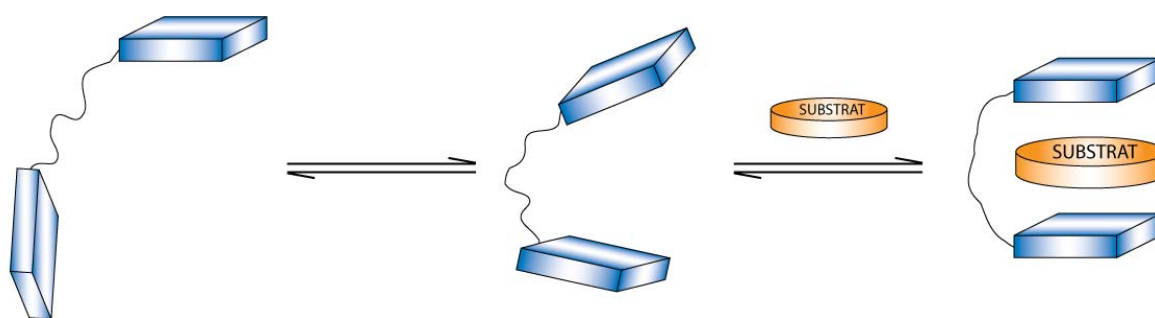
Whitlock und Chen<sup>[69]</sup> beschrieben zum ersten Mal molekulare Pinzetten, offenkettige Moleküle, in denen aromatische Systeme so miteinander verbunden sind, dass sich ein "sandwich"-artiger Komplex mit einem Substratmolekül ausbilden kann. Sie zeigten, dass die Größe, Form und Rigidität des Systems einen deutlichen Einfluss auf die Komplexeierungseigenschaften haben.



**Abbildung 1.12:** Molekulare Pinzetten nach Whitlock und Chen<sup>[69]</sup> und Struktur von DHNA.

Die ersten von Chen und Whitlock entwickelten Pinzetten bestanden aus zwei Koffein-Seitenwänden, verbunden durch eine rigide oder flexible "Spacer"-Einheit (Abbildung 1.12). Zwischen den Seitenwänden konnten sich durch stabilisierende  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen aromatische Moleküle wie DHNA (1,3-Dihydroxynaphthalin-2-carbonsäure) einlagern.<sup>[69]</sup> Ihren Name haben diese Verbindungen ihrer Funktionsweise zu verdanken, die an eine mechanische Pinzette erinnert (Abbildung 1.14).

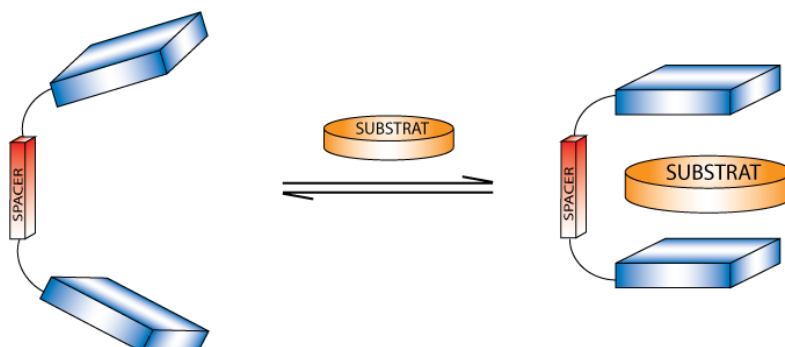
Die Komplexeigenschaften von dem Rezeptor **1a** mit der flexiblen "Spacer"-Einheit gegenüber DHNA waren mit einer Assoziationskonstante von  $K_a=10^3 \text{ M}^{-1}$  deutlich schwächer als die des analogen Rezeptors **1b** mit der rigiden "Spacer"-Einheit ( $K_a=10^4 \text{ M}^{-1}$ ).



**Abbildung 1.13:** Schematische Darstellung der Bildung eines "Sandwich"-artigen Komplexes zwischen einem Substrat und einem Rezeptor mit einer flexiblen "Spacer"-Einheit.

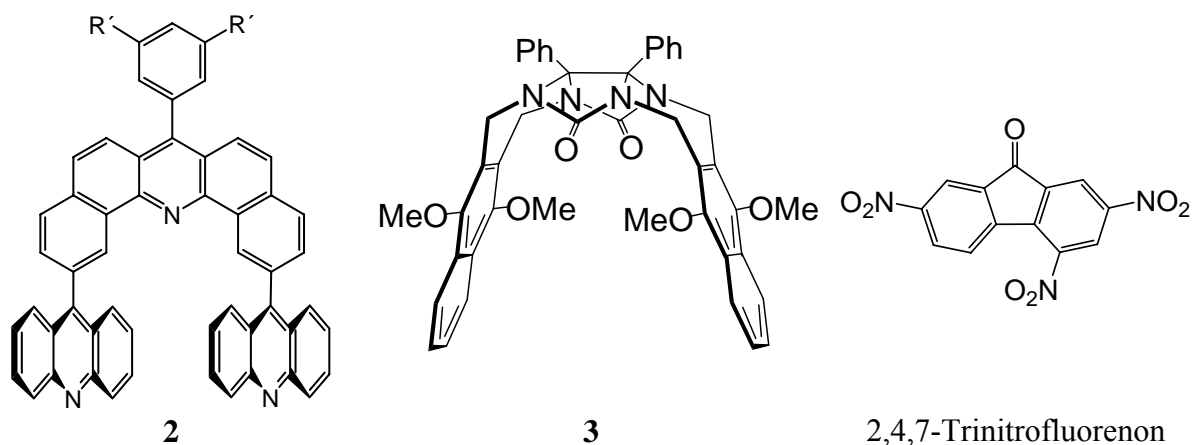
Um DHNA binden zu können, müssen in **1a** konformative Reorganisationsprozesse stattfinden, die zur optimalen Konformation führen, in der beide Seitenwände parallel zueinander angeordnet sind (Abbildung 1.13). Rezeptor **1b** dagegen weist eine bessere

Präorganisation auf. Dadurch sind wenige Reorganisationsprozesse erforderlich (Abbildung 1.14), was die Erhöhung der Stabilität und somit der Assoziationskonstanten bewirkt.



**Abbildung 1.14:** Schematische Darstellung der Bildung eines "Sandwich"-artigen Komplexes zwischen einem Substrat und einem Rezeptor mit einer rigiden "Spacer"-Einheit.

Zimmerman *et al.* entwickelten Pinzetten des Typs **2**, mit einer rigiden "Spacer"-Einheit und Aciridin-, Anthracen- oder Phenanthren-Seitenwänden.<sup>[47, 70-72]</sup> Elektronenarme, aromatische Substrate, wie beispielsweise 2,4,7-Trinitrofluoren, können sich zwischen diese gut präorganisierten, ausgedehnten  $\pi$ -Systeme einlagern und starke EDA-Komplexe ausbilden, die nur aufgrund  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen stabilisiert sind (Abbildung 1.15, links).

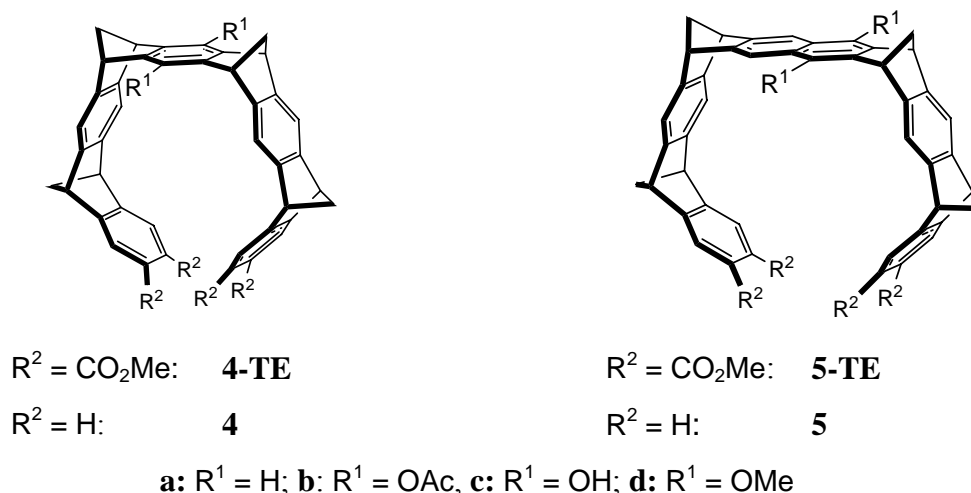


**Abbildung 1.15:** Molekulare Pinzette mit Aciridin-Seitenwänden nach Zimmerman *et al.* (links), molekulare Klammer nach Nolte *et al.*<sup>[73]</sup> (mitte) und Struktur von 2,4,7-Trinitrofluoren (rechts).

Die Klammern von Typ **3** wurden von Nolte *et al.*<sup>[73]</sup> entwickelt (Abbildung 1.15, mitte). Diese Rezeptoren besitzen eine konkave Topologie, die der Glycoluril-Einheit zuzuschreiben ist. An diese können substituierte Benzol- oder Naphthalin-Einheiten anelliert werden, zwischen denen durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen elektronenarme Aromaten gebunden werden können.

Von Klärner *et al.* sind seit 1994 zahlreiche Rezeptormoleküle entwickelt worden. Heutzutage unterscheidet man zwischen molekularen Pinzetten und Klammern je nach Topologie der Seitenwände, die auf Grund der Anzahl der Methylenbrücken variiert.

Die mit Estergruppen an den terminalen Benzolringen funktionalisierten molekularen Pinzetten **4-TE** und **5-TE**, die von Benkhoff 1994 synthetisiert wurden,<sup>[74, 75]</sup> besitzen eine Kavität, in der organische Verbindungen durch supramolekulare Wechselwirkungen gebunden werden können. Ihre Synthese erfolgte aus Norbornadien-, Benzol- und Naphthalineinheiten durch repetitive Diels-Alder-Reaktionen nach dem von Stoddart *et al.* entwickelten Prinzip eines molekularen LEGO.<sup>[76, 77]</sup> Die unsubstituierten Benzol- und Naphthalin-Pinzetten **4** und **5** wurden von Kamieth<sup>[78, 79]</sup> und Burkert,<sup>[79, 80]</sup> basierend auf Arbeiten von Benkhoff synthetisiert. Diese zeigen in Lösung bessere Komplexierungseigenschaften gegenüber benzoiden Aromaten oder Aliphaten als die von Benkhoff synthetisierten substituierten Analoga, die diese Substrate nur schwach binden. Die Größe der Kavität kann durch die Anzahl und Größe der Arenfunktionen variiert werden. Dementsprechend kann die Naphthalin-Pinzette **5** relativ große aromatische Substrate binden, während die Benzol-Pinzette **4** besser zur Komplexierung von Aliphaten geeignet ist. Weiterhin zeigten Untersuchungen der Eigenschaften der Pinzetten, dass nur elektronenarme, neutrale und kationische Substrate komplexiert werden.

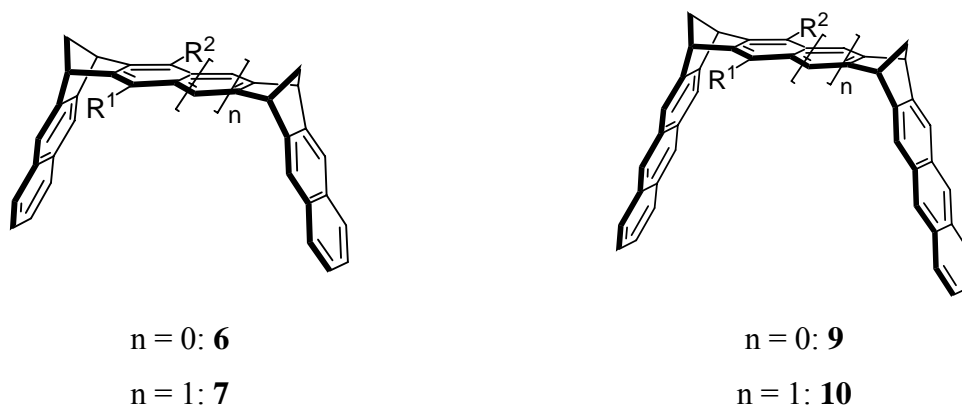


**Abbildung 1.16:** Tetramethylen-überbrückte Pinzetten nach Klärner *et al.*.<sup>[74, 75, 78-80]</sup>

Berechnungen der elektrostatischen Potentialoberflächen der Pinzetten **4** und **5**, lieferten eine Erklärung für die oben genannten Resultate. Nach solchen Rechnungen (AM1, DFT, ab initio) hat die Kavität der Pinzette ein deutlich negatives elektrostatisches Potential, d. h. ist sehr elektronenreich.<sup>[81, 82]</sup> Daher können dort sehr gut elektronenarme Moleküle komplexiert

werden; beispielsweise Aromaten mit starken Elektronenakzeptor-Substituenten. Das elektrostatische Potential in der Kavität der Pinzetten **4-TE** und **5-TE** dagegen, ist infolge der elektronenziehenden Wirkung der Estersubstituenten deutlich weniger negativ, was zu den schwächeren Komplexierungseigenschaften führt.

Panitzky gelang die Synthese molekularer dimethylen-überbrückter Klammern mit Naphthalin-Seitenwänden von Typ **6** und **7**.<sup>[83, 84]</sup> Dadurch konnte geklärt werden, dass nicht notwendigerweise vier strukturgebende Norbornadieneinheiten für die Rezeptoreigenschaften vorhanden sein müssen. Allerdings zeigte sich die molekulare Klammer **6** im Vergleich zu den Pinzetten **4** und **5** gegenüber vielen Substraten als schwächerer Rezeptor. Eine Erklärung dafür findet man durch Kristallstrukturanalysen.<sup>[83, 84]</sup> In der Kristallstruktur zeigt es sich, dass der Abstand zwischen den beiden Naphthalineinheiten von etwa 10 auf 8 Å komprimiert werden muss, um mit dem Substrat attraktive  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen eingehen zu können, die zum Aufbau des Komplexes führen. Diese Kompression, die einen Anstieg der potentiellen Energie des Rezeptors verursacht, ist für die Pinzetten aufgrund ihrer geschlossenen Topologie nicht erforderlich. Dazu kommen noch die geringere Zahl an Aren-Kontaktflächen der Naphthalin-Seitenwände und die nach quantenchemischen Rechnungen<sup>[82]</sup> weniger negativen Werte der elektrostatischen Potentiale auf der Kavitätsinnenseite der Klammern **6**, die für die geringere Komplexstabilität verantwortlich zu sein scheinen. Trotzdem ermöglicht die offene Topologie der Klammer die Komplexierung größerer Substrate, z.B. 10,10-Dicyan-2,4,7-trinitrofluorenyliden (TNF) **8**, mit denen die Pinzetten **4** und **5** keine Komplexe in nachweisbarer Menge bilden.



**Abbildung 1.17:** Dimethylen-überbrückte Klammern nach Klärner *et al.*.<sup>[83-89]</sup>

Die Verlängerung der Seitenwände gelang Kahlert mit der Synthese der Anthracen-Klammer **9**.<sup>[85, 86]</sup> Im Vergleich zu der Klammer **6** bildet die Anthracen-Klammer **9** stabilere Komplexe, was auf die größere van-der-Waals Kontaktfläche der Anthracen-Seitenwände gegenüber den Naphthalin-Seitenwänden in **6** zurückzuführen ist. Auf der einen Seite und aufgrund der offeneren Struktur sind die Rezeptoreigenschaften der Anthracen-Klammer gegenüber kleineren Substraten deutlich schwächer als die der Pinzetten **4** und **5**, auf der anderen Seite ermöglichen die vergrößerten Kontaktflächen der Klammer **9** auch mit sterisch anspruchsvollen Substraten wie TNF **8** einen relativ stabilen Komplex zu erhalten.

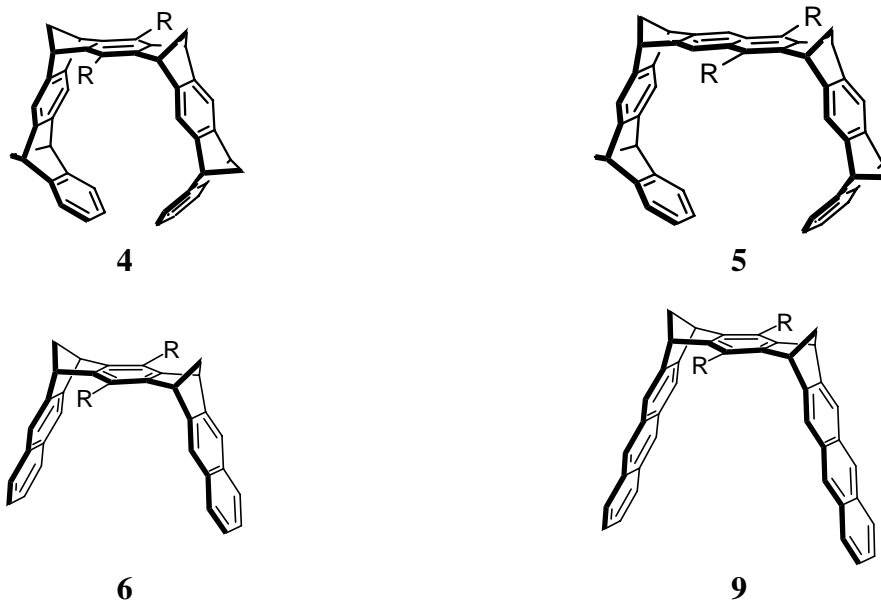
Die von Lobert<sup>[90, 91]</sup> synthetisierte trimethylen-überbrückte Klammer **11** hat gleichzeitig die Vorteile einer offenen Rezeptortopologie und einer Struktur, die zur Komplexbildung nicht verzerrt werden muss. Dieser Rezeptor weist im Allgemeinen bessere komplexierende Eigenschaften auf als die Benzol-Pinzette **4** und die dimethylen-überbrückte Klammer **6**, aber schlechtere als die Naphthalin-Pinzette **5**. Im Gegensatz zur Pinzette **5** bildet **11** aufgrund ihrer offeneren Struktur stabilere Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Gästen.



**Abbildung 1.18:** Trimethylen-überbrückte Klammern nach Klärner *et al.*<sup>[90, 91]</sup>

Die Eigenschaften der Rezeptoren in Wasser konnten nach der Synthese der wasserlöslichen Pinzetten und Klammern untersucht werden. In Abbildung 1.19 sind die bisher synthetisierten wasserlöslichen Pinzetten und Klammern dargestellt.





**f:**  $R = \text{OP}(\text{CH}_3)\text{O}_2^- \text{Li}^+$ ; **h:**  $R = \text{OP}(\text{OH})\text{O}_2^- \text{Li}^+$ , **i:**  $\text{OPO}_3^{2-} 2\text{Li}^+$ , **j:**  $\text{OSO}_3^- \text{Li}^+$

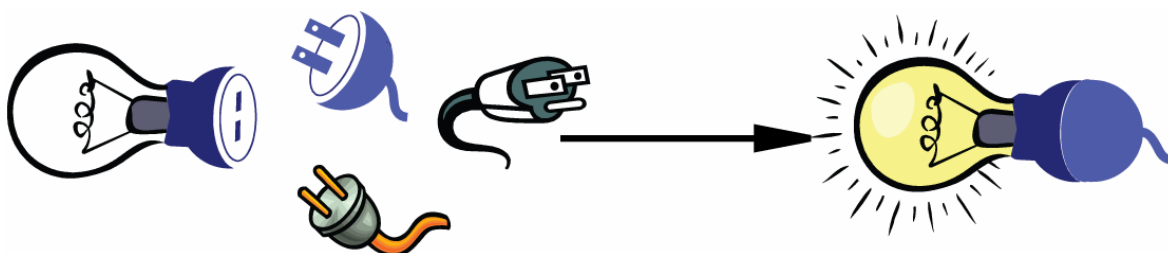
**Abbildung 1.19:** Die bisher synthetisierten wasserlöslichen Pinzetten und Klammern.

Die phosphonat-substituierte Klammer **6f**<sup>[92]</sup> bindet in protischen Lösungsmitteln wie Methanol und Wasser selektiv *N*-Alkylpyridiniumsalze wie *N*-Methylnicotinamidiodid, sowie eine ganze Reihe biologisch relevanter Moleküle. Für die stärkeren Komplexe in Wasser sind hauptsächlich die hydrophoben Wechselwirkungen verantwortlich.<sup>[87]</sup>

## 1.4 Chemische Sensoren

Selbst das anspruchvollste und hochselektivste Wirtssystem hat keinen Nutzen, wenn es keine einfache Nachweismöglichkeit für die auf molekularer Erkennung beruhende Substrat-Rezeptor-Wechselwirkung gibt. Dafür muss der Rezeptor selbst oder eine zu ihm gebundene Untereinheit eine wahrnehmbare und gut definierte Eigenschaft aufweisen, die sich bei einer Wechselwirkung mit einem bestimmten Substrat augenfällig ändert.<sup>[93]</sup> Diese Leistungsmerkmale vereinen sich in einem chemischen Sensor. In Abbildung 1.20 wird ein solcher Vorgang schematisch gezeigt.

Ein chemischer Sensor<sup>[94]</sup> ist ein Gerät, das chemische Informationen, von der Konzentration eines bestimmten Bestandteiles einer Probe bis zur gesamten qualitativen Analyse reichend, in ein brauchbares Analysensignal umwandelt.



**Abbildung 1.20:** Schematische Darstellung eines chemischen Sensors.

Ein physikalischer Sensor andererseits ist ein Gerät, das Auskunft über eine physikalische Eigenschaft des Systems gibt.

Chemische Sensoren besitzen zwei grundfunktionsfähige Einheiten: den Signal-Aufnahmeteil und den Messwandler. Im Aufnahmeteil eines Sensors wird die chemische Information in eine Energieform, die durch den Messwandler gemessen werden kann, umgewandelt.

Chemische Sensoren können nach dem Arbeitsprinzip des Messwandlers eingeteilt werden in:

- Optisch-chemische bzw. optochemische
- Elektrochemische
- Elektrische
- Massenempfindliche Sensoren
- Magnetische
- Thermometrische
- Änderung anderer physikalischer Eigenschaften

Bei den für diese Arbeit besonders relevanten optochemischen Sensoren werden Veränderungen in optischen Phänomenen gemessen, die sich aus einer Wechselwirkung zwischen dem Analyt und dem Aufnahmeteil ergeben. Je nach Art der gemessenen optischen Eigenschaft kann diese Gruppe wie folgt weiter unterteilt werden:

- Absorptionvermögen
- Reflexion
- Lumineszenz
- Fluoreszenz
- Brechungsindex
- Optothermaler Effekt
- Lichtstreuung

Wird die Änderung der Absorption gemessen, dann handelt es sich um einen sogenannten kolorimetrischen Sensor. Wird dagegen die Änderung der Fluoreszenz gemessen, handelt es sich um einen Fluoreszenz-Sensor.

Bei einigen Systemen ist die Farbänderung so groß, dass sie zu einer direkten, "mit bloßem Auge"-Erkennung von Substraten benutzt werden kann. Sessler *et al.*<sup>[95]</sup> entwickelten einen kolorimetrischen Sensor auf der Basis von Calix[4]pyrrol, das als "mit bloßem Auge"-Sensor für ausgewählte Anionen wie F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> und H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> dienen kann. Das von Wolf *et al.*<sup>[96]</sup> entwickelte molekulare Chamäleon (Abbildung 1.21) erlebt eine Farbänderung in Anwesenheit von Tetrathiafulvalen (TTF). In Lösung liegt dieses Molekül in einer Konformation vor, in der der Naphthalinring mit den Bipyridinium-Einheiten eine Charge-Transfer-Wechselwirkung eingeht, die sich im UV/Vis-Spektrum in einer CT-Bande bei 537 nm zeigt. Gibt man TTF zu der purpur gefärbten Lösung, dann fungiert dieses als Donor für die Bipyridinium-Einheiten. Dadurch wird die CT-Bande bathochrom verschoben ( $\lambda = 847$  nm) und die Lösung färbt sich grün. In dieser Arbeit werden Wirtmoleküle mit ausgedehnten konjugierten aromatischen Seitenwänden als Wirtmoleküle vorgestellt, die bei der Bildung von Wirt-Gast-Komplexen einen ähnlichen Farbumschlag zeigen wie das in Abbildung 1.21 gezeigte Beispiel. Damit sind die neuen Systeme zum Aufbau von optochemischen Sensoren geeignet.

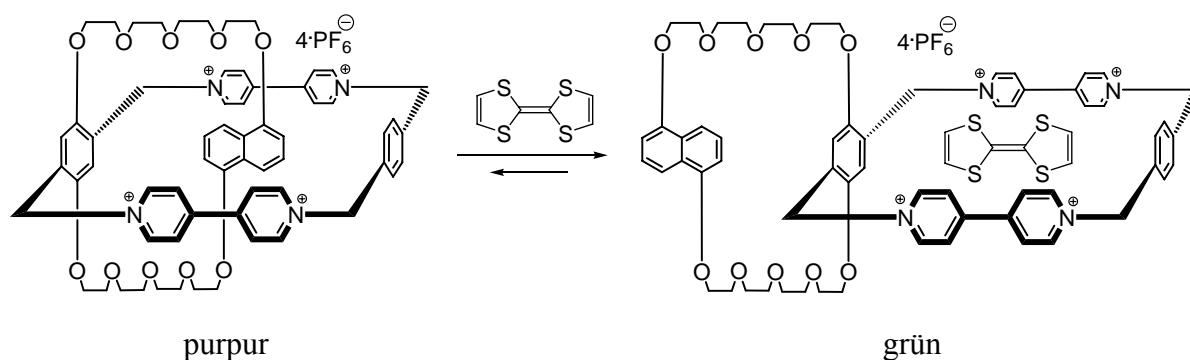


Abbildung 1.21: Beispiel eines kolorimetrischen Sensors nach Wolf *et al.*<sup>[96]</sup>

## 1.5 Ziele der Arbeit

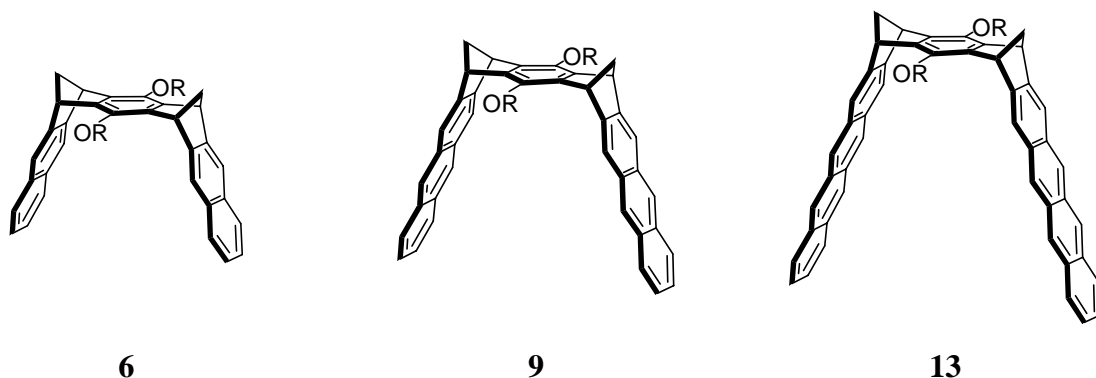
### 1.5.1 Synthese und Eigenschaften von molekularen Klammern mit PAH-Seitenwänden

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und die Untersuchung der Eigenschaften von molekularen Klammern mit ausgedehnten aromatischen, sogenannten PAH-Seitenwänden (PAH-Polycyclic Aromatic Hydrocarbon), die aufgrund ihrer ausgedehnten  $\pi$ -Systeme

- stabilere Wirt-Gast Komplexe bilden als die bisher untersuchten Klammern mit Naphthalin-Seitenwänden.
- sterisch anspruchsvolle Gäste komplexieren.
- farbig sind und als optochemische Sensoren für Moleküle dienen können, die mit dieser Klammer Wirt-Gast Komplexe bilden.

Welche strukturelle Möglichkeiten gibt es?

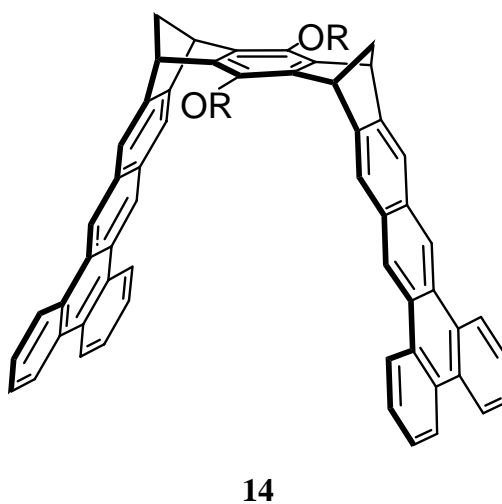
- Lineare Anellierung
- Nicht-lineare Anellierung



**Abbildung 1.22:** Lineare Anellierung der Naphthalin-Klammer **6**.

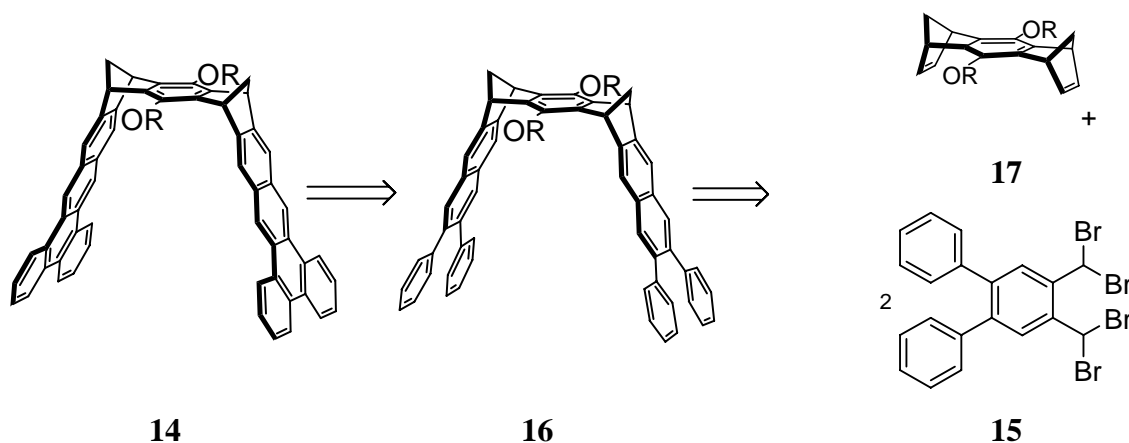
Der linearen Anellierung (Abbildung 1.22) sind Grenzen durch abnehmende Stabilität der höheren Acene gesetzt, die mit zunehmender Zahl von anellierten Benzolringen zunehmenden Diradikal-Charakter zeigen und immer unlöslicher in den gängigen Lösungsmitteln werden.<sup>[97-99]</sup> Daher sollte die Synthese von Systemen mit nicht-linearer Anellierung der Benzolringe versucht werden.

Die Synthese einer Klammer mit nicht-linearen ausgedehnten Seitenwänden wurde erstmals von Madenci<sup>[100]</sup> versucht. Nimmt man die gelungene Synthese von **6b** zum Vorbild, dann geben sich zum Aufbau der molekularen Klammer **14** mit PAH-Seitenwänden mehrere Synthesewege. Allerdings führte keine der versuchten Synthesen zum gewünschten Zielmolekül.



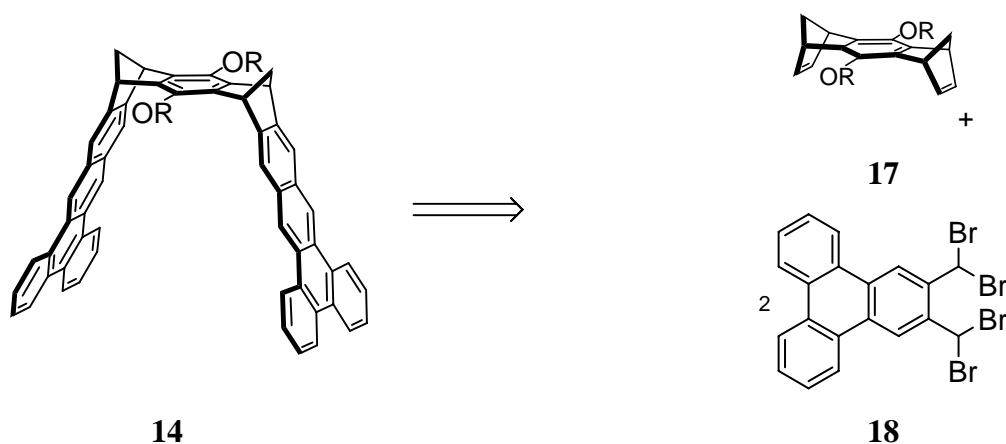
**Abbildung 1.23:** Molekulare Klammer mit PAH-Seitenwänden nach Madenci.<sup>[100]</sup>

Die Reaktion des von Madenci hergestellten Tetrabrom-*o*-xylolderivat **15** mit dem Bisdienophil **17** lieferte die Tetraphenyl-substituierte Klammer **16** in 85 % Ausbeute. Die Cyclisierung<sup>[101]</sup> von **16** zur Klammer **14** schlug jedoch fehl. In Abbildung 1.24 wird das entsprechende Retrosyntheschema dargestellt.



**Abbildung 1.24:** Retrosynthese für Klammer **14** nach Madenci.<sup>[100]</sup>

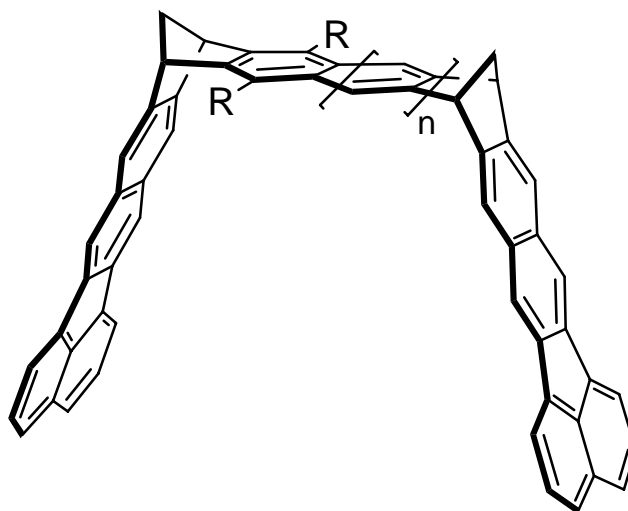
Eine alternative Route (Abbildung 1.25) zur gewünschten Klammer **14**, scheiterte an der Synthese des Tetrabrom-*o*-xylolderivats **18**.



**Abbildung 1.25:** Retrosynthese für Klammer **14** nach Madenci.<sup>[100]</sup>

In dieser Arbeit sollen alternative Methoden zur Herstellung von molekularen Klammern mit PAH-Seitenwänden **6** entwickelt werden. Molekulare Klammern des Typs **19** und **20**, in denen die Naphthalin-Seitenwände durch Benzo-*[k]*-fluoranthren-Seitenwände ersetzt sind,

sollen synthetisiert werden. Ihre supramolekularen Eigenschaften sollen mit den Eigenschaften der bereits synthetisierten Klammern und Pinzetten verglichen werden.



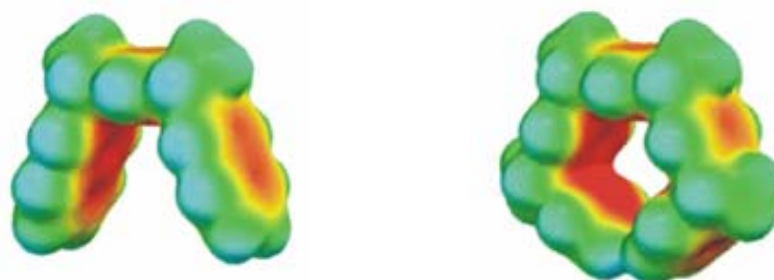
$n = 0$ : **19**

$n = 1$ : **20**

**a:**  $R=H$ ; **b:**  $R=OAc$ ; **c:**  $R=OH$ , **d:**  $R=OMe$ ; **e:**  $R=O-P(O)(CH_3)OH$ ; **f:**  $R=O-P(O)(CH_3)O^-Li^+$

**Abbildung 1.26:** Molekulare Klammern mit Benzo-[*k*]-fluoranthen-Seitenwänden.

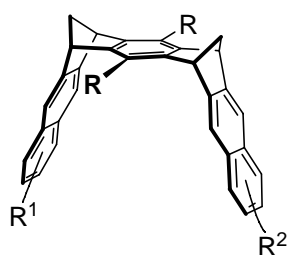
### 1.5.2 Molekulare Klammern mit elektronendonator-substituierten Seitenwänden



AM1	-31	-35
HF/6-31G*	-25	-40
DFT <i>p</i> BP/DN**	-50	-54

**Abbildung 1.27:** Abgebildet sind die mit Hilfe der AM1-Methode bestimmten EPS der molekularen Klammer **6a** (links) und der molekularen Pinzette **4a** (rechts). Die Farb-Kodierung reicht von -25 kcal/mol (rot) bis +25 kcal/mol (blau). Zusätzlich sind die mit Hilfe der AM1-, HF- und DFT-Methode berechneten jeweils negativsten EPS-Werte innerhalb der Kavität angegeben.<sup>[83, 102]</sup>

Klammern und Pinzetten, deren Kavität negative Werte in den elektrostatischen Potential-Oberflächen (EPS)<sup>[91]</sup> aufweisen, bilden stabile Komplexe mit elektronenarmen Gastmolekülen, deren EPS deutlich positivere Werte zeigt. Madenci hat in ihrer Doktorarbeit gezeigt, dass elektronenziehende Substituenten an der Naphthalin-Klammer-Seitenwand bewirken, dass die Wirt-Gast-Komplexe mit elektronenarmen Gastmolekülen weniger stabil sind als die Komplexe mit den unsubstituierten Klammern.<sup>[103]</sup>



R = OAc, OMe, OH

**21** : R<sup>1</sup> = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H

**23** : R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

**22** : R<sup>1</sup> = NO<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = H

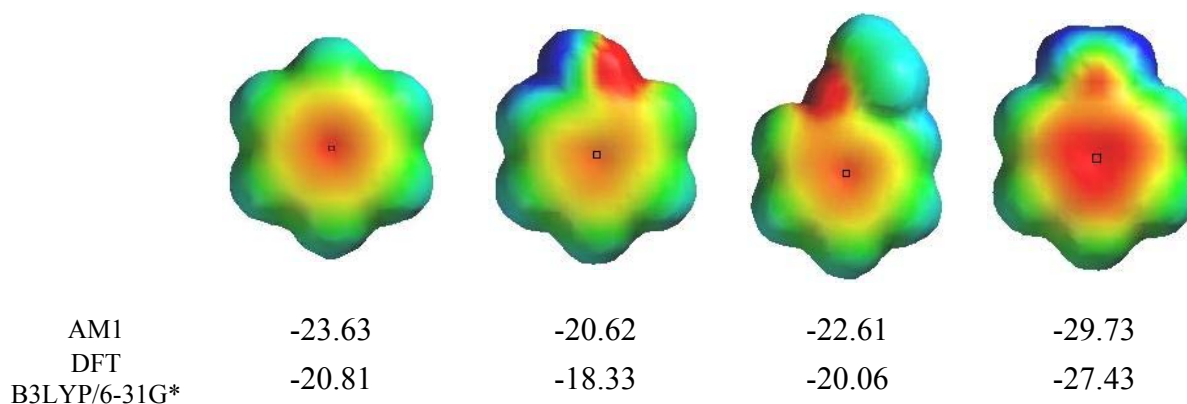
**24** : R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = NO<sub>2</sub>

**Abbildung 1.28:** Naphthalin-Klammern mit elektronenakzeptor-substituierten Seitenwänden.<sup>[103]</sup>

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist daher die Synthese einer Klammer mit elektronendonator-substituierten Seitenwänden, um Antwort auf folgende Frage zu finden:



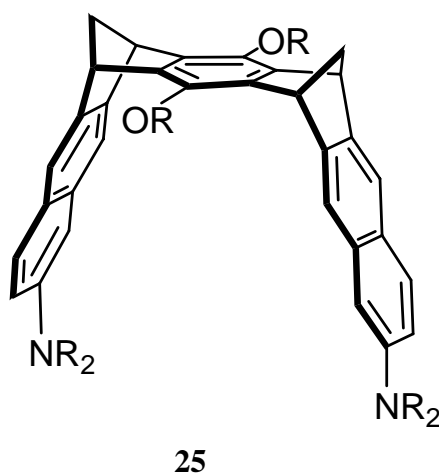
Können Elektronendonoren-Substituenten an den Naphthalin-Seitenwänden die Stabilität der Wirt-Gast-Komplexe mit elektronenarmen Gästen erhöhen?



**Abbildung 1.29:** Abgebildet sind die mit Hilfe der AM1-Methode bestimmten EPS von Benzol, Phenol, Anisol und Anilin (v. l. n. r.). Die Farb-Kodierung reicht von  $-25$  kcal/mol (rot) bis  $+25$  kcal/mol (blau). Die Bestimmung der MEP-Werte erfolgte, ausgehend vom EPS, jeweils im Zentrum des Benzolringes.

Als Elektronendonoren-Substituenten stellen sich die Aminogruppen als äußerst geeignet heraus, da im Gegensatz zu OH- und OR-Funktionen Aminogruppen deutlich die elektrostatischen Potentiale auf der van-der-Waals Oberfläche des aromatischen Ringes erhöhen<sup>[104]</sup> Dies wird in Abbildung 1.29 dargestellt. Während eine Amino-Gruppe den MEP-Wert deutlich negativer macht, weisen OMe-Gruppen keine solche Wirkung auf.

In dieser Arbeit sollen Rezeptoren des Typs **25** synthetisiert, ihre supramolekularen Eigenschaften untersucht und mit den bereits bekannten unsubstituierten und terminal-substituierten Naphthalin-Klammern verglichen werden.



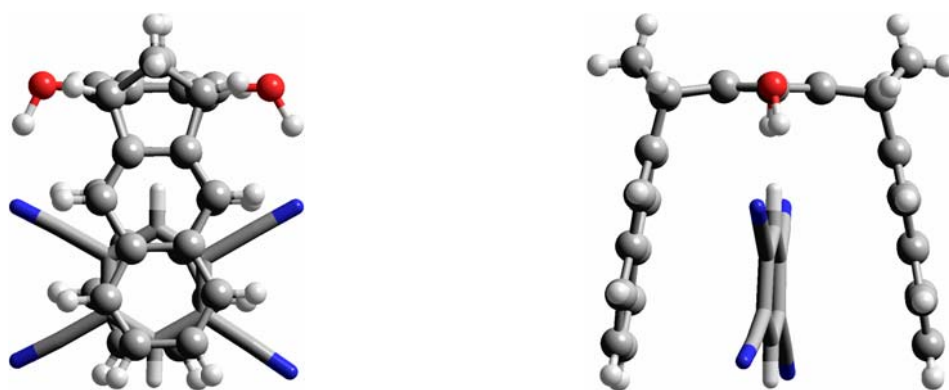
**Abbildung 1.30:** Terminal diamino-substituierte molekulare Klammer.

## 2 Durchführung

### 2.1 Molekulare Klammern mit ausgedehnten Benzo-[k]-fluoranthen-Seitenwänden

#### 2.1.1 Planung von molekularen Klammern mit ausgedehnten Seitenwänden

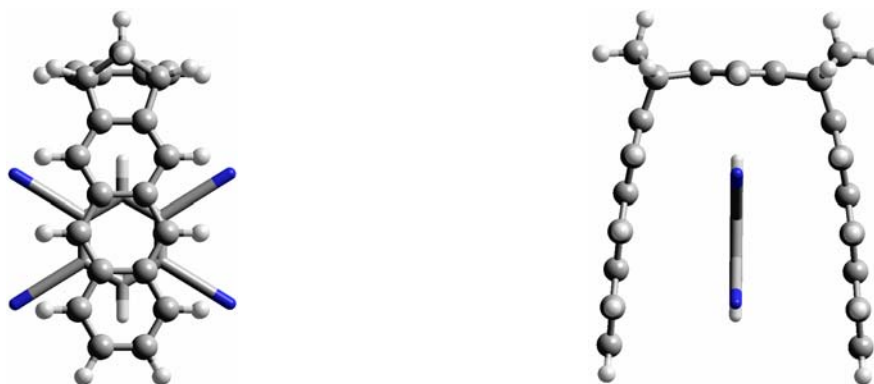
Die Kristallstruktur des Komplexes **TCNB@6c** zeigt (Abbildung 2.1), dass der terminale C-C-Abstand der beiden Naphthalin-Seitenwände der Klammer **6c** im Komplex 7.8 Å beträgt, 2.2 Å weniger als der Gleichgewichtsabstand der freien Klammer.<sup>[83, 84]</sup> Offensichtlich muss eine Kontraktion der Naphthalin-Seitenwände der Klammer stattfinden, damit es zwischen Rezeptor und Substrat zur Ausbildung attraktiver  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen kommt. Im Wesentlichen erfolgt die Kontraktion der Seitenwände durch Bindungswinkeldeformation der Norbornadieneinheiten, was zu einer Steigung der potentiellen Energie des Rezeptors führt. Folglich sind die molekularen Klammern **6** und **7** deutlich schwächere Rezeptoren als die Pinzetten **5**.



**Abbildung 2.1:** Kristallstruktur des Komplexes **TCNB@6c**. Links Seiten-, rechts Frontansicht.<sup>[84]</sup>

Mit einer größeren van-der-Waals Kontaktfläche wird die Zahl der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen erhöht, die somit die Steigung der potentiellen Energie des Rezeptors zum Teil kompensieren können. Aus der Kristallstruktur des Komplexes erkennt man auch, dass für die Naphthalin-

Klammer nur die van-der-Waals-Kontaktflächen der terminalen Ringe zur Ausbildung attraktiver  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zur Verfügung stehen.

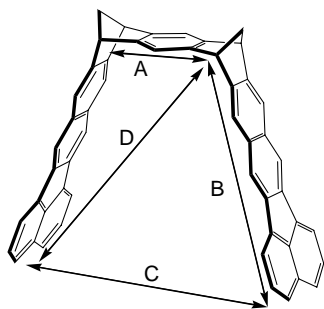


**Abbildung 2.2:** Mit dem MMFF94-Kraftfeld optimierte Struktur des Komplexes **TCNB@9a**.<sup>[86]</sup> Links Seiten-, rechts Frontansicht.

Würde das Substrat höher in der Kavität liegen, käme es zu weiteren attraktiven  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit den nicht-terminalen Ringen der Naphthalin-Seitenwände. Diese würden allerdings durch die repulsiven Wechselwirkungen des Gastes mit der zentralen Klammer-Areneinheit, resultierend aus der Durchdringung ihrer van-der-Waals-Radien, überkompensiert.

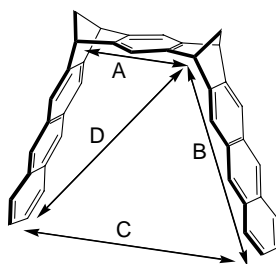
Eine Optimierung der Rezeptoreigenschaften der Klammern **6** und **7** wurde mit der Anthracen-Klammer erreicht.<sup>[85, 86]</sup> "Molecular-Modeling" Studien an dem Komplex **TCNB@9a** zeigten bereits, dass mit den verlängerten Seitenwänden zusätzliche attraktive  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen möglich sind, die sicherlich zur Stabilität des Komplexes beitragen.

Möchte man zusätzliche Stabilität der Komplexe erreichen, indem man die van-der-Waals Kontaktflächen weiter vergrößert, kommt als erstes die lineare Anellierung in Betracht. Allerdings, wie im Kapitel 1.5.1 bereits erwähnt, sind der linearen Anellierung Grenzen durch abnehmende Stabilität der höheren Acene gesetzt, die mit zunehmender Zahl von anellierten Benzolringen zunehmenden Diradikal-Charakter zeigen und immer unlöslicher in den gängigen Lösungsmitteln werden. Hierzu besteht in einer Klammer des Typs **19**, in der die Seitenwände durch nicht lineare Anellierung ausgedehnt sind, eine gute Alternative. Abbildung 2.3 zeigt die mit dem MMFF94-Kraftfeld<sup>[102, 105]</sup> und der semiempirischen PM3-Methode<sup>[102, 106]</sup> berechneten Strukturparameter der Klammern **19a** und **20a**, verglichen mit denen der Klammern mit Anthracen- und Naphthalin-Seitenwänden, **9a**, **10a**, **6a** und **7a**.

**19a**

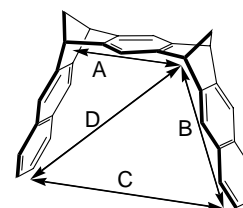
d (C-C) [Å]

	MMFF94	PM3
A	5.23	5.26
B	10.43	10.46
C	13.41	13.42
D	13.38	13.42

**9a**

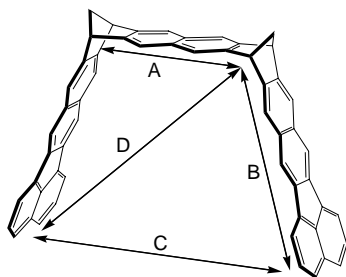
d (C-C) [Å]

	MMFF94	PM3
A	5.23	5.26
B	8.74	8.72
C	12.15	11.76
D	11.83	11.74

**6a**

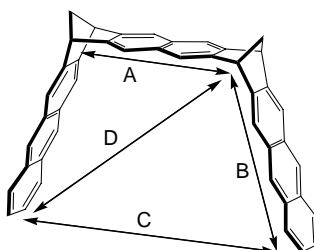
d (C-C) [Å]

	MMFF94	PM3
A	5.23	5.26
B	6.29	6.29
C	10.22	9.93
D	9.65	9.58

**20a**

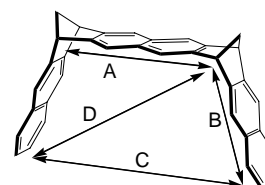
d (C-C) [Å]

	MMFF94	PM3
A	7.68	7.70
B	10.43	10.46
C	16.11	16.12
D	15.24	15.28

**10a**

d (C-C) [Å]

	MMFF94	PM3
A	7.68	7.69
B	8.74	8.72
C	14.73	14.70
D	13.76	13.75

**7a**

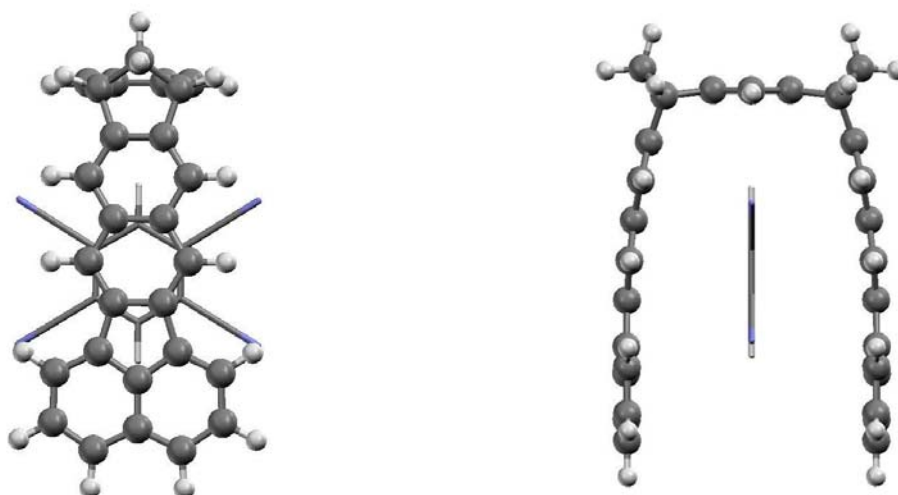
d (C-C) [Å]

	MMFF94	PM3
A	7.68	7.70
B	6.29	6.28
C	12.76	12.37
D	11.73	11.61

**Abbildung 2.3:** Strukturparameter molekularer Klammern.<sup>[86]</sup> Die Geometrieoptimierung erfolgte mittels MMFF94-Kraftfeld<sup>[102, 105]</sup> und der semiempirischen PM3-Methode.<sup>[102, 106]</sup>

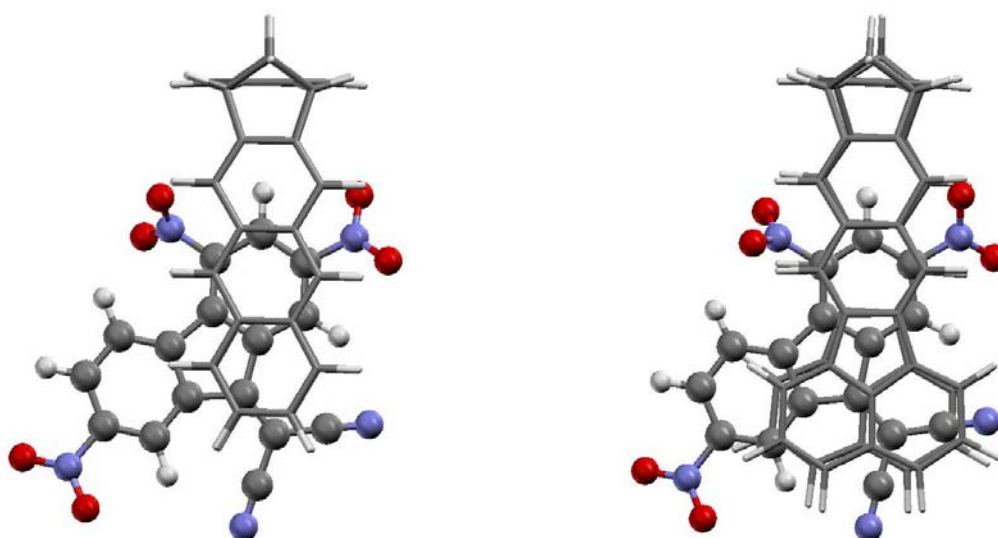
Betrachtet man die effektive van-der-Waals-Kontaktfläche der Klammern, sieht man, dass sich im Vergleich zu der van-der-Waals-Kontaktfläche der Naphthalin-Klammer **6** die Fläche in der Anthracen-Klammer um 50 % und in der Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammer um etwa 175 % erhöht.

Die Vergrößerung der van-der-Waals-Kontaktfläche spielt anscheinend eher eine kleinere Rolle, wenn es sich um die Komplexierung kleinerer Substrate handelt.



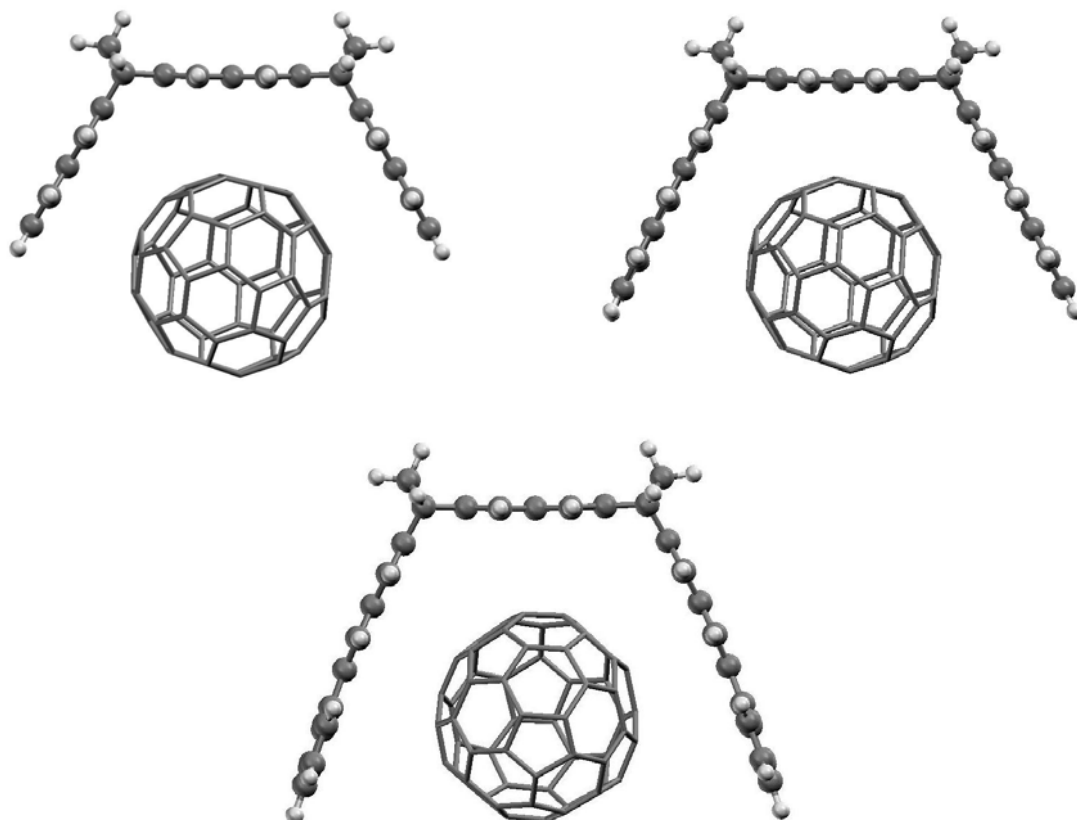
**Abbildung 2.4:** Mit dem MMFF94-Kraftfeld<sup>[102, 105]</sup> optimierte Struktur des Komplexes **TCNB@19a**. Links Front-, rechts Seitenansicht.

Die optimierte Struktur des TCNB-Komplexes der Klammer **19a** in Abbildung 2.4 zeigt das Substrat in der Klammer so positioniert, dass es nicht nur zur Ausbildung attraktiver  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit den Seitenwänden, sondern auch zu einer CH- $\pi$ -Wechselwirkung mit dem zentralen Benzolring der "Spacer"-Einheit kommt. Dadurch unterscheidet sich die Zahl der attraktiven Wechselwirkungen und somit die Position des Substrates im Komplex **TCNB@19a** und **TCNB@9a** kaum.



**Abbildung 2.5:** Mit dem MMFF94-Kraftfeld<sup>[102, 105]</sup> optimierte Strukturen der Komplexe **TNF@9a** (links) und **TNF@19a** (rechts).

Bei sterisch anspruchsvolleren Substraten hingegen, sollte die Vergrößerung der van-der-Waals-Kontaktfläche eine wichtigere Rolle spielen und zu einer eindeutigen Zunahme der Komplexstabilität führen. Dies ist in Abbildung 2.5, am Beispiel des Substrates TNF **8**, zu erkennen. In der mit dem MMFF94-Kraftfeld<sup>[102, 105]</sup> optimierten Struktur des Komplexes **TNF@9a** (links) kommt es im Vergleich zu der des Komplexes **TNF@19a** (rechts) zu deutlich weniger attraktiven  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen.



**Abbildung 2.6:** Mit dem MMFF94-Kraftfeld<sup>[102, 105]</sup> optimierte Strukturen der Komplexe **C<sub>60</sub>@7a** (oben links),<sup>[107]</sup> **C<sub>60</sub>@10a** (oben rechts) und **C<sub>60</sub>@20a** (unten).

Klammern des Typs **20** sollten für die Komplexierung sterisch noch anspruchsvollerer Substrate, wie das Buckminsterfulleren **C<sub>60</sub>**, geeignet sein. Den MMFF94-Kraftfeld Rechnungen nach, stellt sich die Naphthalin-Klammer **7a** als zu klein heraus, um eine wirksame Substratbindung mit **C<sub>60</sub>** einzugehen. Hingegen füllt dieses Substrat sowohl die Anthracen-Klammer- als auch die Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammerkavität optimal aus.

### 2.1.2 Molekulare Benzo-[k]-fluoranthen-Klammern mit einer zentralen Benzol-“Spacer”-Einheit 19b-d

Die Naphthalin-Klammern vom Typ **6** werden nach einer von Paddon-Row *et al.*<sup>[108]</sup> zur Anellierung von Naphthalin an Norbornadien-Systeme entwickelten Reaktion synthetisiert.<sup>[83, 84]</sup> In dieser Eintopf-Reaktion, unter den in Abbildung 2.7 beschriebenen Reaktionsbedingungen, wird das *o*-Chinodimethanderivat **26**, aus  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-*o*-xylol **27** durch eine 1,4-Brom-Eliminierung *in situ* gebildet. Dieses kann sowohl einen elektrocyclischen Ringschluss zum Dibrombenzocyclobuten eingehen als auch durch ein der Reaktionsmischung zugesetzten Bisdienophil **17b** abgefangen werden, so dass sich das Bisaddukt **28** bildet.<sup>[83, 84, 109]</sup> Anschließende Bromwasserstoff-Abspaltung liefert die entsprechende Naphthalin-Klammer **6b**.

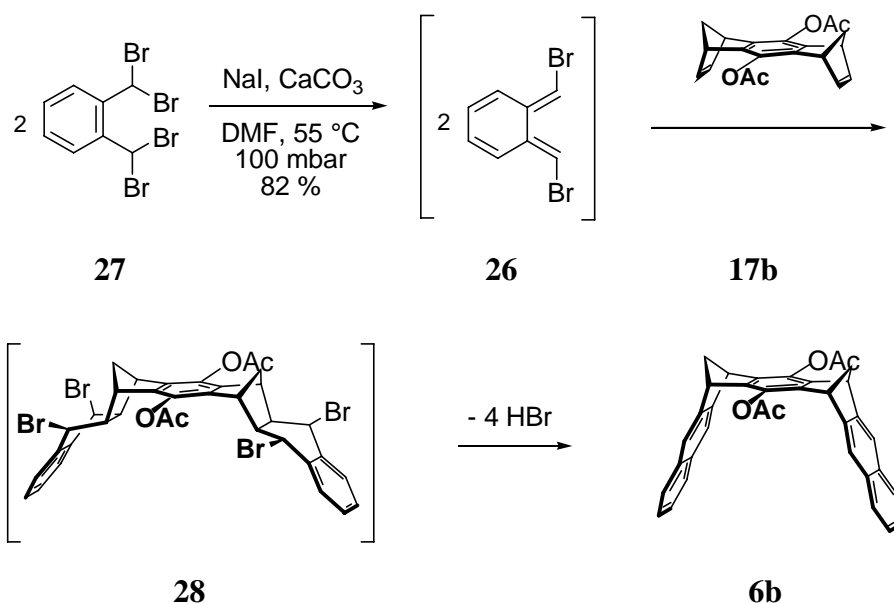
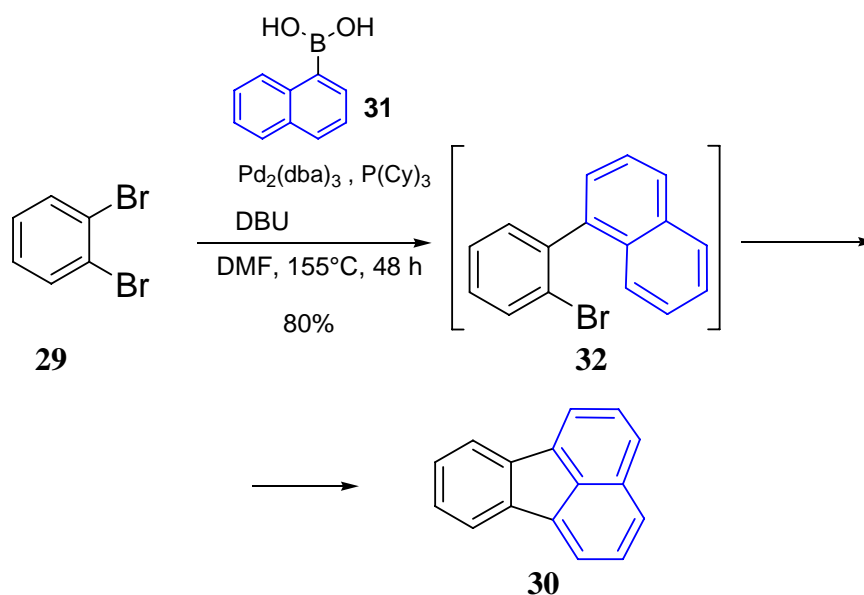


Abbildung 2.7: Synthese der Klammer **6b** nach Klärner *et al.*<sup>[83, 84]</sup>

Im Jahre 2003 wurde eine neuartige Synthese für PAH-Systeme von Wegner, Scott und de Meijere veröffentlicht.<sup>[110]</sup> Unter anderem wurde gezeigt wie Fluoranthen **30**, ausgehend von Dibrombenzol **29**, in einer Eintopf-Reaktion hergestellt werden kann (Abbildung 2.8).



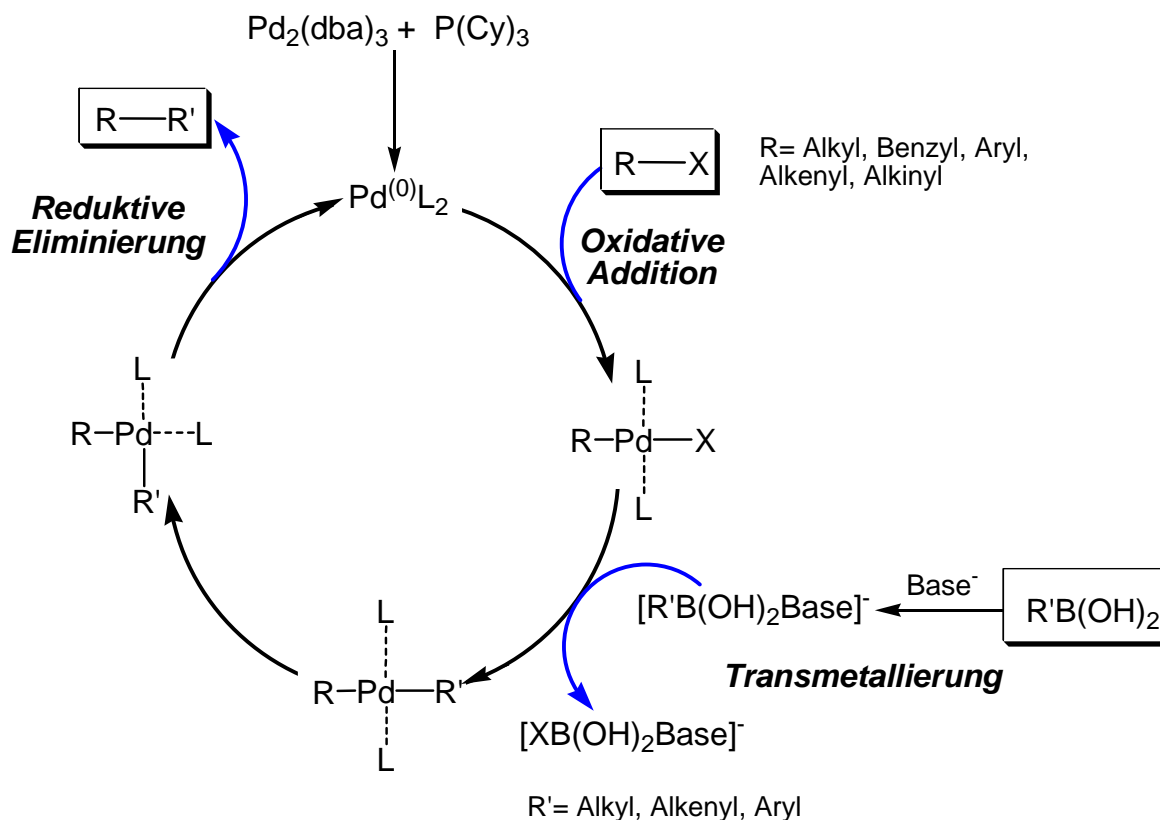
**Abbildung 2.8:** Suzuki-Miyaura-Kupplung<sup>[111]</sup> und Heck-Kupplung.<sup>[112]</sup>

Bei dem ersten Schritt dieser Reaktion handelt es sich um eine Palladium-katalysierte Suzuki-Miyaura-Kupplung,<sup>[113]</sup> in der beide Ringsysteme, der Benzolring von **29** und das der Boronsäure **31**, miteinander verbunden werden (Abbildung 2.8, oben).

Diese Kreuzkupplung, die zur C-C-Bindungsknüpfung dient und die nach ihren Entwicklern Suzuki und Miyaura<sup>[111]</sup> benannt wurde, ist eine der wichtigsten Alternativen zur Stille-Kupplung. Im Vergleich zu Stannanen sind Borane leichter darstellbar und handhabbar. Boronsäuren sind gewöhnlich thermisch stabil, inert gegenüber Sauerstoff und Wasser. Sie sind auch ungiftig im Gegensatz zu den Stannanen. Als einziger Nachteil der Methode gilt, dass diese Reaktion den Einsatz einer Base erfordert. Die ist unbedingt notwendig, um aus der Boronsäure durch Quaternisierung am Bor zu Boronatanionen, einen guten Carbanionüberträger zu machen.<sup>[114]</sup> In Abbildung 2.9 wird der katalytische Mechanismus dieser Reaktion dargestellt.<sup>[115]</sup>

Der Katalysator wird aus Tris(dibenzylidenaceton)-dipalladium  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ , das als  $\text{Pd}(0)$  Quelle dient, und Tricyclohexylphosphin  $\text{P}(\text{Cy})_3$  *in situ* erzeugt. Der Katalysezyklus beginnt mit einer oxidativen Addition des Arylhalogenids **29**, die durch den Elektronenreichtum des Ligandes gefördert wird. Dabei wird  $\text{Pd}(0)$  zu  $\text{Pd}(\text{II})$  oxidiert. Es folgt ein  $\text{Br}/\text{R}'$ -Ligandenaustausch (Transmetallierung). Dafür ist eine Base (DBU) notwendig. Nach einer *trans-cis* Umlagerung schließt die reduktive Eliminierung, die durch den Raumbedarf begünstigt wird, den Kreis und liefert das Zwischenprodukt **32** und den regenerierten Katalysator.<sup>[115]</sup>

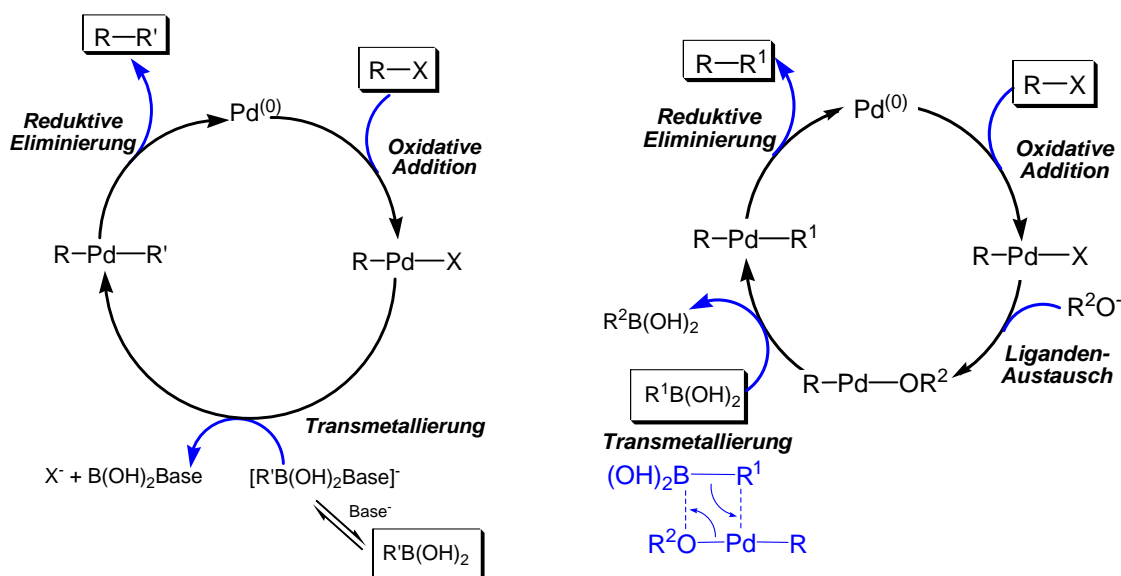




**Abbildung 2.9:** Katalytischer Mechanismus der Suzuki-Miyaura-Kupplung.<sup>[111]</sup>

Während der Mechanismus der oxidativen Addition und der reduktiven Eliminierung wohlverstanden sind, ist der Ablauf der Transmetallierung etwas unklar.

Es gibt zwei mögliche Mechanismen, die den Schritt der Transmetallierung erklären. Oft wird vermutet, dass zuerst die Base mit dem Alkylboran reagiert, dadurch wird die Alkylgruppe elektronenreicher und tauscht mit dem Halogen aus dem Pd-Komplex aus (Abbildung 2.10, links). Nach der anderen Variante (Abbildung 2.10, rechts), gibt es als erstes einen Ligandenaustausch Base/Halogen auf dem Pd-Komplex.



**Abbildung 2.10:** Transmetallierung in der Suzuki-Miyaura-Kupplung.<sup>[111, 114]</sup>

Bei dem zweiten und letzten Schritt der Reaktion handelt es sich um eine intramolekulare Heck-Kupplung, in der der Fünfring gebildet wird (Abbildung 2.8, unten).

Die Heck-Reaktion, die die C-C-Bindungsknüpfung zwischen Olefinen und Arylhalogeniden oder Vinylhalogeniden ermöglicht, wurde 1968 beschrieben.<sup>[112]</sup> Sie inspirierte die Entwicklung verwandter Palladium-katalysierter Kupplungen, die mit Namen wie Stille, Suzuki und Sonogashira in Verbindung stehen.<sup>[116-120]</sup>

Der Katalysator, der in dieser Stufe eingesetzt wird, ist derselbe, der für die Suzuki-Kupplung verwendet wurde und befindet sich bereits in der Lösung. Als erster Schritt des Katalysezykluses (Abbildung 2.11) findet zunächst auch in dieser Kupplung die oxidative Addition des Arylhalogenids statt. Nachfolgend kommt die Koordination, indem das Olefin und der Pd-Komplex einen  $\pi$ -Komplex bilden. Die *syn*-Insertion des Arylsubstituenten hat die Bildung einer neuen  $\sigma$ -Bindung zur Folge. Anschließend führt eine  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung zur Abspaltung des Produktes **30**. Der Katalysator wird im letzten Schritt regeneriert, sobald die in der Reaktion vorhandene Base in einer reduktiven Eliminierung  $\text{HBr}$  entfernt und die Oxidationsstufe des Palladiums wieder auf Null verringert wurde.

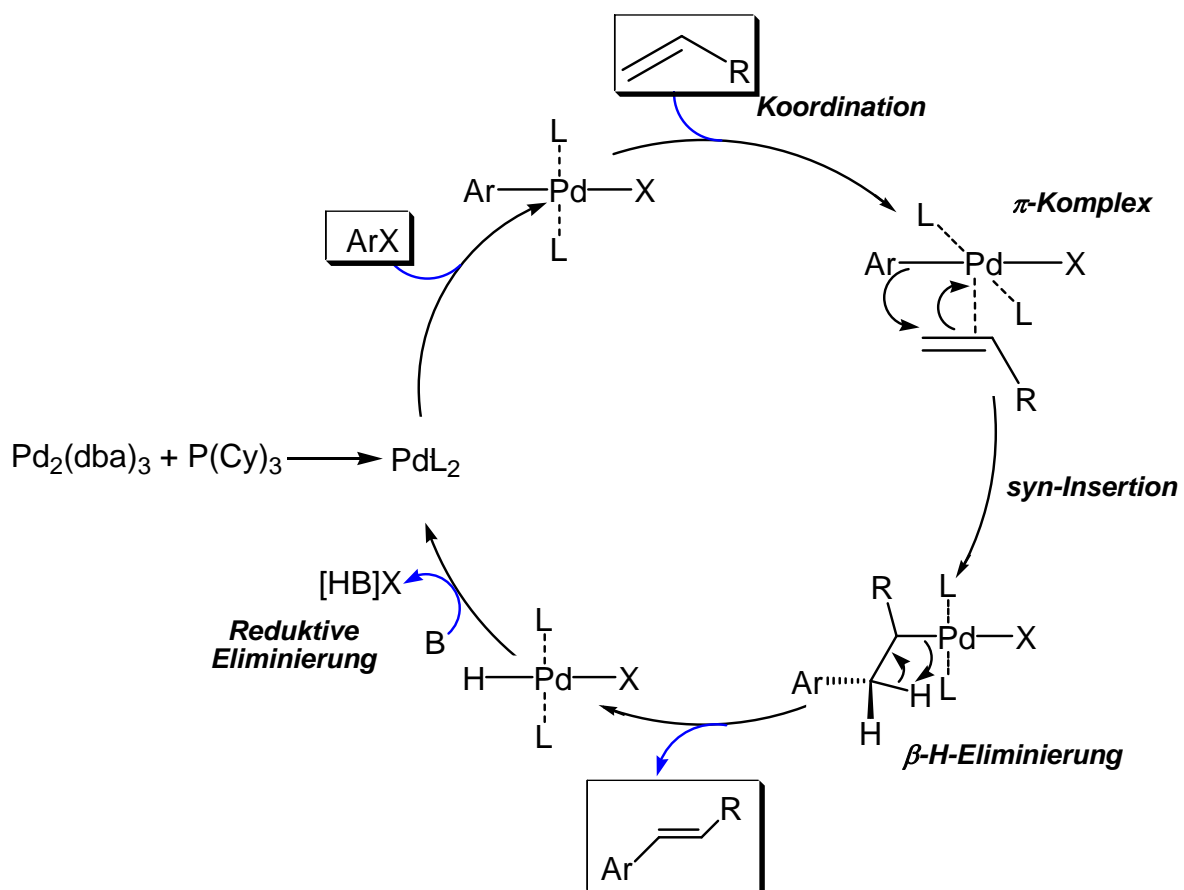


Abbildung 2.11: Katalytischer Mechanismus der Heck-Kupplung.

### 2.1.2.1 Retrosynthesen

Basierend auf der Fluoranthren-Synthese<sup>[110]</sup> lässt sich folgende Retrosynthese für Klammer **19** aufstellen:

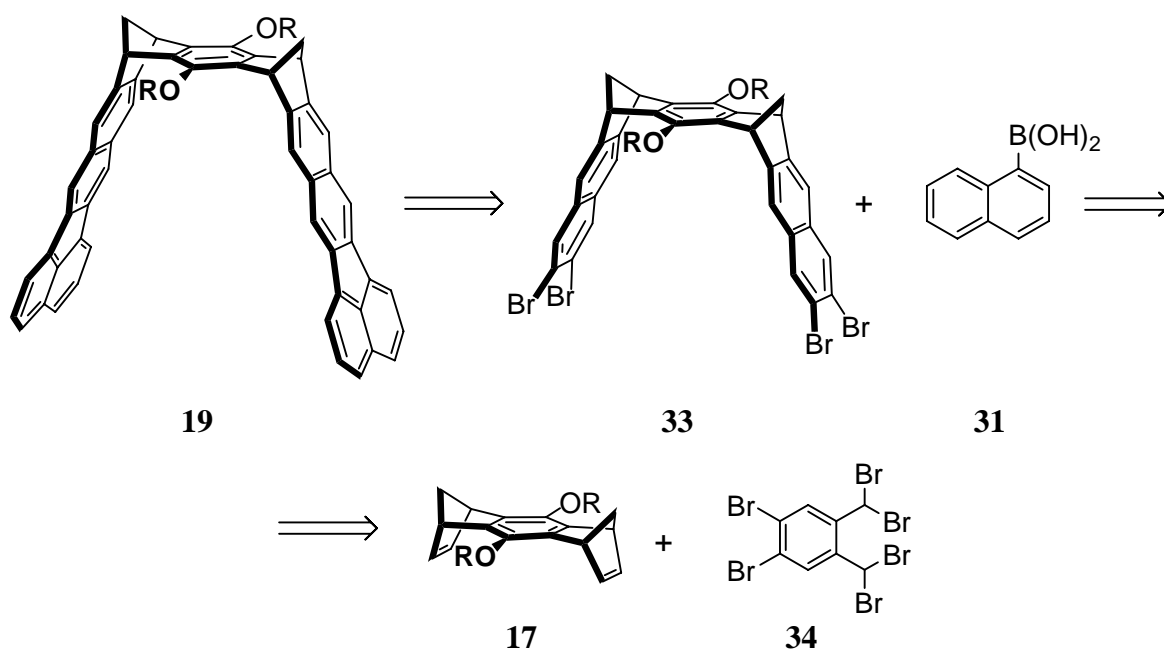


Abbildung 2.12: Retrosynthese für Klammer **19**.

Alternativ zur ersten Retrosynthese und analog zu der Naphthalin-Klammer-Synthese durch den Einsatz von 8,9-Bis(dibrommethyl)fluoranthren **35** anstelle von **27** lässt sich folgendes Retrosynthese-Schema aufstellen:

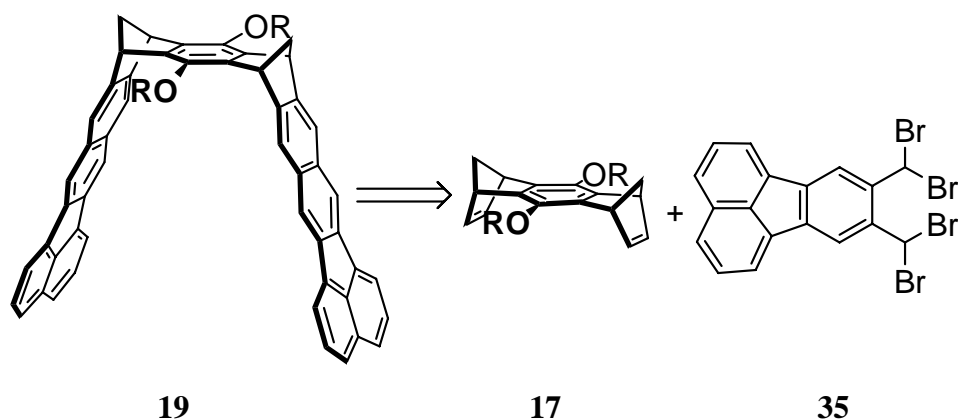
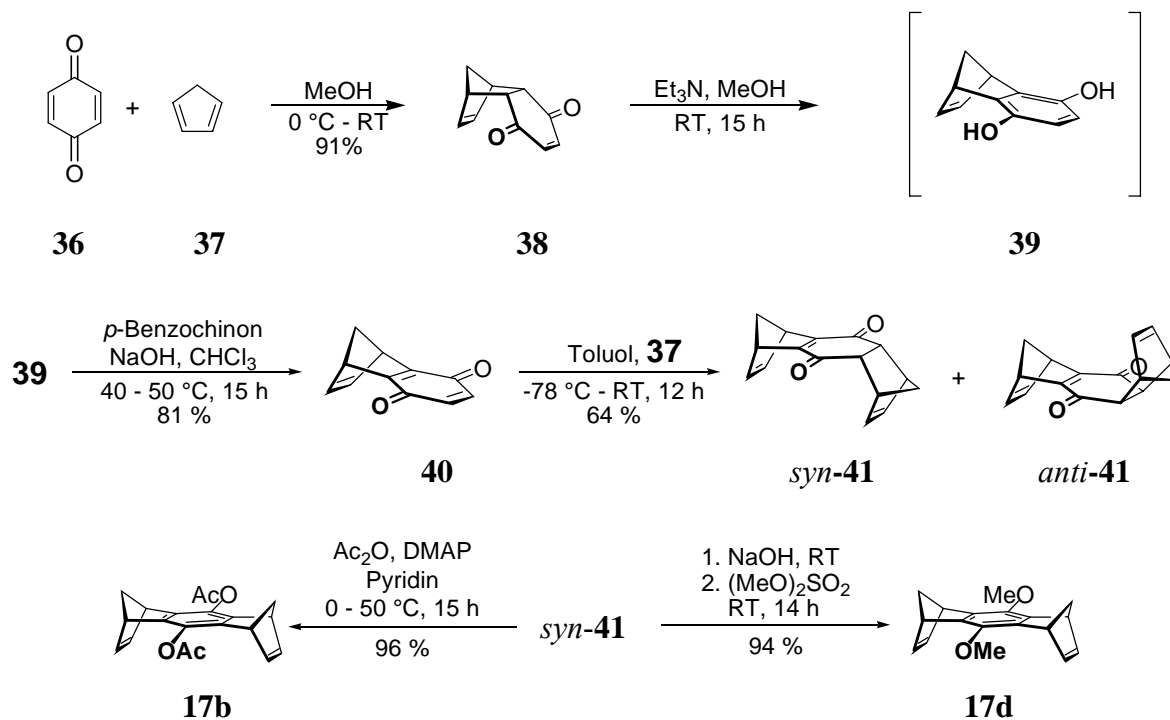


Abbildung 2.13: Alternative Retrosynthese für Klammer **19**.

Demnach gibt es zwei Synthesewege die zur gewünschten Klammer mit Benzo-[*k*]-fluoranthren-Seitenwänden führen können.

Der Einfachheit halber werden diese beiden Synthesewege mit *Weg A* und *Weg B* bezeichnet.

Die bis(norbornadien)anellierte Benzol-"Spacer"-Einheit **17** ist für beide Wege erforderlich.

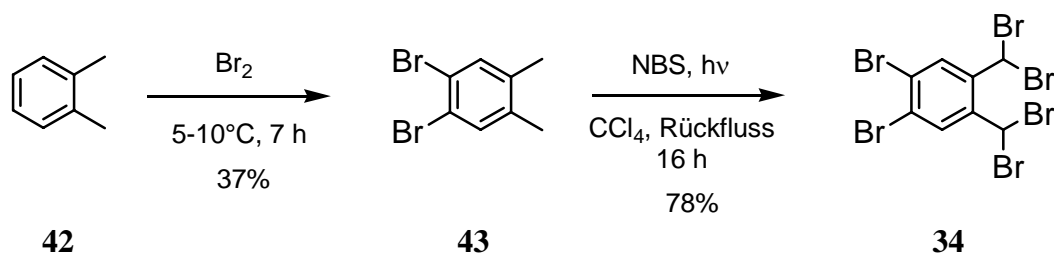


**Abbildung 2.14:** Synthese der Benzol-"Spacer"-Einheiten nach Klärner *et al.*.<sup>[83, 84, 109]</sup>

Die vierstufige Synthese, die zur Benzol-"Spacer"-Einheit **17** führt, wird in Abbildung 2.14 gezeigt. Die Diels-Alder-Reaktion zwischen *p*-Benzochinon **36** und Cyclopentadien **37** liefert das Addukt **38** in 91 %iger Ausbeute. Nachfolgend wird **38** unter Basenkatalyse zum intermediären Hydrochinon **39** aromatisiert. Durch Oxidation mit *p*-Benzochinon erhält man mit 81 %iger Ausbeute das Chinon **40**, das erneut mit Cyclopentadien **37** umgesetzt wird. Daraufhin erhält man ein Isomerengemisch aus *syn*-**41** und *anti*-**41** im Verhältnis 60:40.<sup>[83, 84, 109]</sup> Das durch fraktionierende Kristallisation gewonnene reine *syn*-**41** lässt sich durch basenkatalysierte Aromatisierung in Gegenwart von Essigsäureanhydrid bzw. Dimethylsulfat in die Bisdienophile **17b** und **17d** überführen.

### 2.1.2.2 Synthese von molekularen Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammern mit einer zentralen Benzol-“Spacer”-Einheit nach Weg A

Die tetrabrom-substituierte Klammer **33**, die für die Synthese von Klammer **19** nach *Weg A* erforderlich ist, besteht formal aus einer bis(norbornadien)anellierten Benzol-“Spacer”-Einheit **17**, an die zwei dibrom-substituierte Naphthalin-Seitenwände anelliert sind.



**Abbildung 2.15:** Synthese von dem o-Chinodimethanvorläufer **34** nach Klinsberg,<sup>[121]</sup> Hanack und Großhans.<sup>[122]</sup>

Basierend auf der Naphthalin-Klammer-Synthese, in der man  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-*o*-xylol **27** als Chinodimethanderivatvorläufer verwendet, wird für die Synthese der bekannten Tetrabromnaphthalin-Klammer **33d** die analoge Verbindung 1,2-Dibrom-4,5-bis(dibrommethyl)benzol **34** eingesetzt.<sup>[84]</sup> Dieses lässt sich in zwei Synthesestufen aus *o*-Xylol **42** darstellen (Abbildung 2.15).

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen, wie bei der Synthese der Naphthalin-Klammer **6b**, lässt man das 1,2-Dibrom-4,5-bis(dibrommethyl)benzol **34** mit dem Bisdienophil **17b** zur Tetrabromnaphthalin-Klammer **33b** reagieren (Abbildung 2.16).

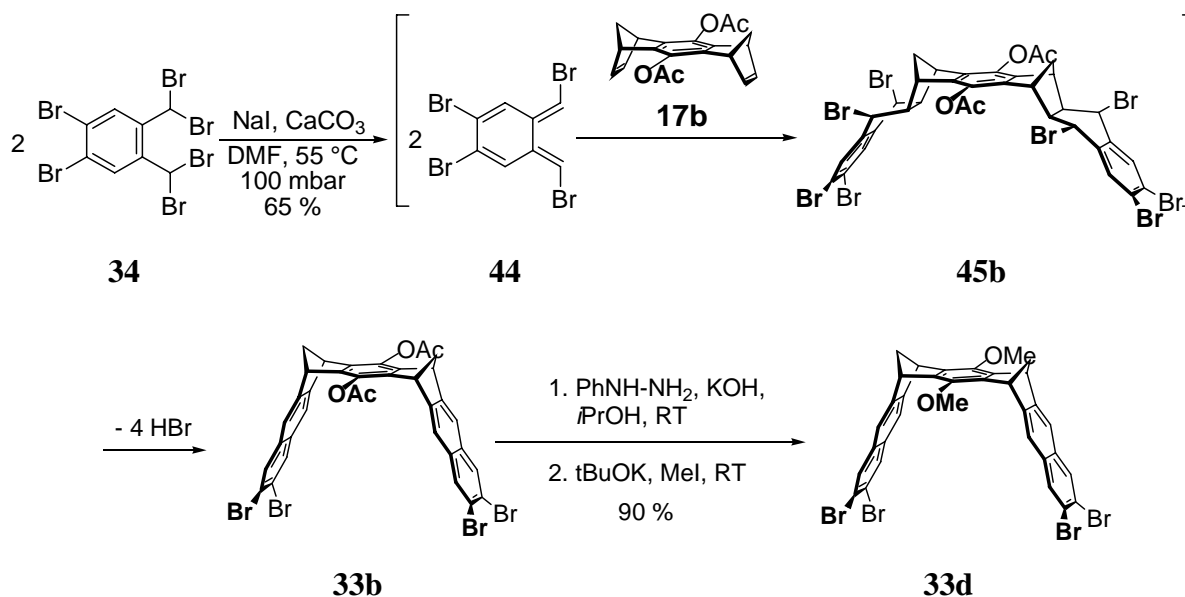


Abbildung 2.16: Synthese der Klammer **33d** nach Klärner *et al.*.

Die Acetatgruppen der Klammer **33b** sind unter den Reaktionsbedingungen, in denen die Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammer **19** nach *Weg A* hergestellt wird, nicht stabil. Aus diesem Grund stellt sich für eine weitere Umsetzung die Dimethoxyklammer **33d** als geeignetere Ausgangsverbindung heraus. Diese ist durch basische Acetatspaltung mit nachfolgender Methylierung, ohne Isolierung des intermediär auftretenden Hydrochinons **33c** zugänglich.

Lässt man das 1,2-Dibrom-4,5-bis(dibrommethyl)benzol **34** mit dem Bisdienophil **17d** reagieren, erhält man direkt die gewünschte Klammer **33d**.<sup>[83, 84, 109]</sup> Die säulenchromatographische Reinigung des weniger polaren Produktes ist jedoch deutlich schwieriger als im Fall von **33b**. Die Folgen spiegeln sich in der unbefriedigenden Ausbeute (34 %) wider.<sup>[86]</sup>

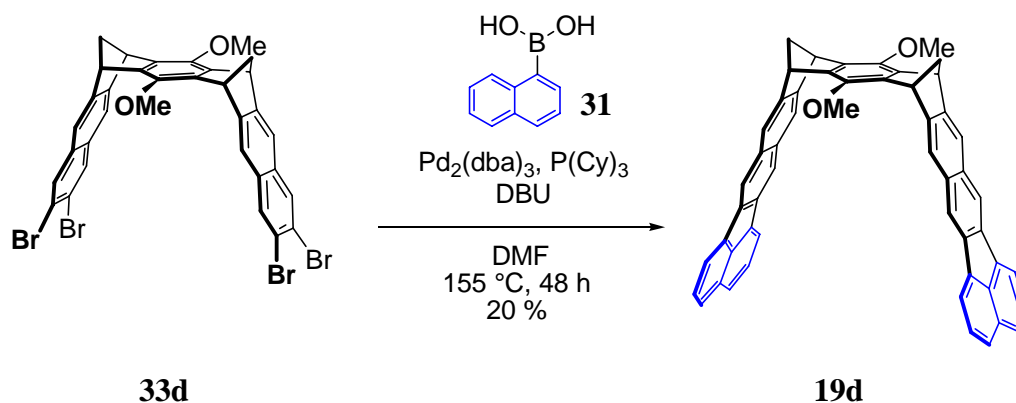


Abbildung 2.17: Synthese der Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammer **19b** über die Suzuki- und Heck-Kupplung.

Die nachfolgende Palladium-katalysierte Eintopf-Reaktion, in der die Dimethoxyklammer **33d** unter den in Abbildung 2.17 gezeigten Reaktionsbedingungen mit 1-Naphthalinboronsäure **31** reagiert, führt nach einer Reaktionszeit von 48 h zur gewünschten Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammer **19d**. Die Ausbeute beträgt 20 %. Die Reaktion erfolgt analog zur Kupplung zwischen Dibrombenzol und 1-Naphthalinboronsäure, die Fluoranthren in 80 %iger Ausbeute liefert (Abbildung 2.8).<sup>[110]</sup>

Wie bei der Fluoranthren-Synthese, werden im ersten Schritt dieser Reaktion in einer Palladium-katalysierten Suzuki-Miyaura-Kupplung<sup>[113]</sup> beide Ringsysteme, das Naphthalinsystem der Klammer **33d** und das der Boronsäure **31**, miteinander verbunden. Im zweiten Schritt wird in einer Heck-Kupplung der Fünfring gebildet und dabei die ausgedehnten Benzo-[*k*]-fluoranthren-Seitenwände von Klammer **19d** erhalten.

Die gesamte Ausbeute ist mit 20 % deutlich kleiner als die für die Fluoranthren-Synthese in der Literatur angegebenen 80 %. Sicherlich spielen hier besondere Merkmale des Systems eine wichtigen Rolle. Um makellose Moleküle des Produktes zu erhalten, müssen die Suzuki-Miyaura- und die Heck-Kupplung vollständig ablaufen. Die Wahrscheinlichkeit, dass an einem Molekül nicht die komplette Reaktion stattfindet und sich damit die Ausbeute verringert, ist für die Reaktion mit der Klammer größer, denn pro Molekül muss die Reaktion zweimal ablaufen, einmal pro Seitenwand der Klammer. Von großer Bedeutung sind sicherlich auch sterische Faktoren, die die Reaktion erschweren und zu einer Minderung der Ausbeute beitragen. Diese sind in Systemen wie Klammern, in denen beide Seitenarme relativ nah beieinander liegen, besonders zu berücksichtigen.

Klammer **19d** kann durch Etherspaltung mit Bortribromid<sup>[123]</sup> in die Hydrochinonklammer **19c** überführt werden. Die Acetylierung der Hydrochinonklammer **19c** liefert die Diacetatklammer **19b** in 70 %iger Ausbeute. Durch die Kristallstrukturanalyse (vgl. Kapitel 2.1.5.1 sowie Kapitel 4.5) und die spektroskopischen Daten (vgl. Kapitel 4.3) konnten die Strukturen sowohl der Klammer **19d** als auch der Klammer **19b** zweifellos charakterisiert werden. Die Zuordnung der Protonen- und Kohlenstoffsignale erfolgte durch Anwendung von 2D-NMR-Experimenten (<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H-COSY-, <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-HMQC- und <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-HMBC-Spektren).



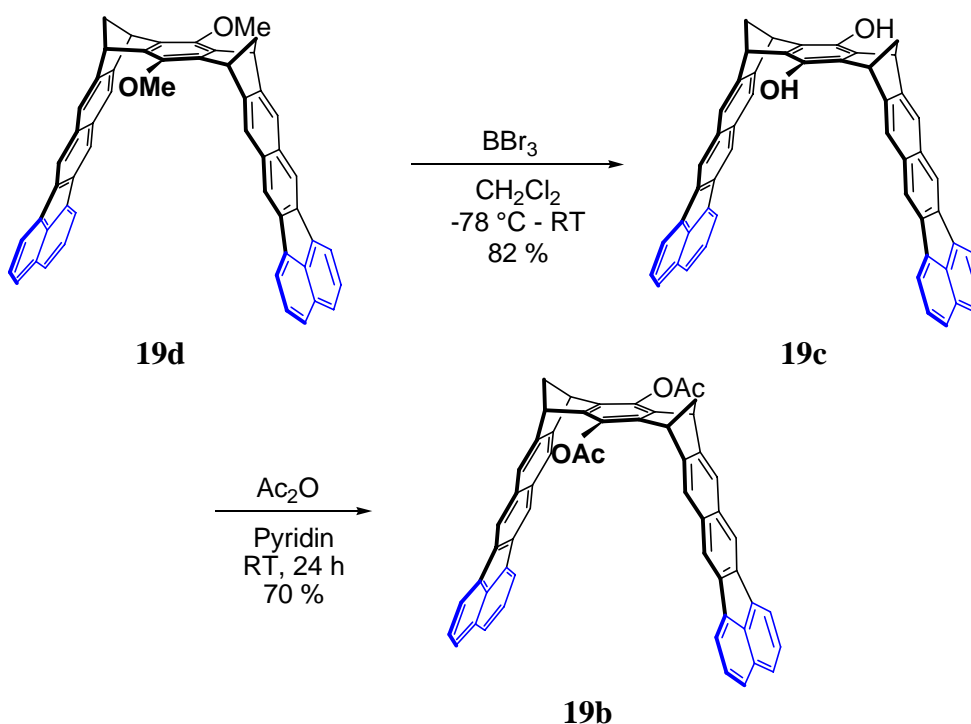


Abbildung 2.18: Synthese der Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammern **19c-d**.

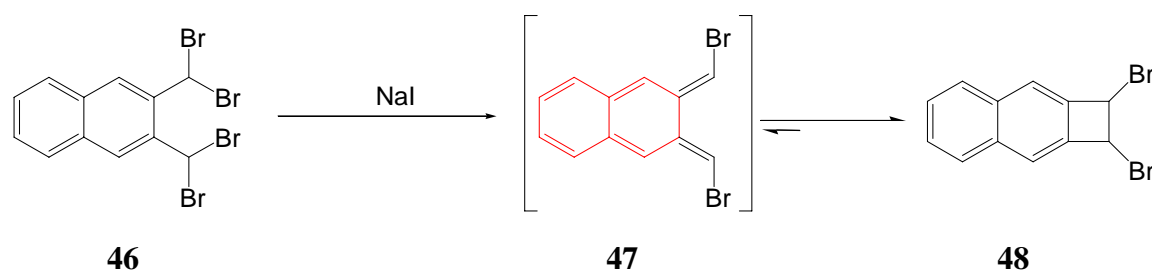
Während die Klammern **19b** und **19d** löslich in  $\text{CDCl}_3$  sind, ist **19c** in diesem Lösungsmittel nahezu unlöslich. Demzufolge wird sich die Untersuchung der supramolekularen Eigenschaften von Klammermolekülen mit zwei ausgedehnten Seitenwänden auf die Klammern **19b** und **19d** beschränken. Die Klammer-Struktur wird in Kapitel 2.1.5.1 ausführlicher diskutiert.

### 2.1.2.3 Synthese von molekularen Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammern mit einer zentralen Benzol-“Spacer”-Einheit nach Weg B

Die Ausbeute der Palladium-katalysierten Reaktion ist mit 20 % nur mäßig. Außerdem muss mit relativ kleinen Ansätzen gearbeitet werden und nach der Synthese der Dimethoxyklammer **19d** sind noch zwei Stufen erforderlich um zu der Diacetatklammer zu kommen. Deswegen wurde ein weiteres Verfahren gesucht, das direkt zur gewünschten Klammer **19b** führen könnte.

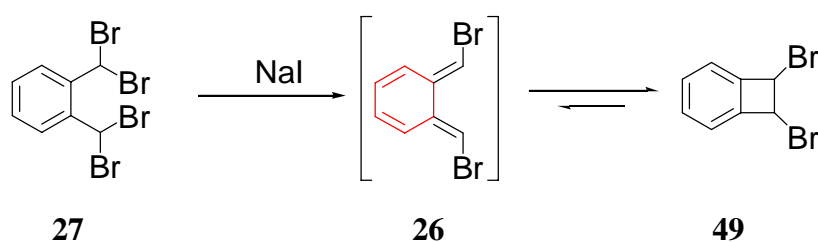
Eine alternative Methode zur Darstellung der Klammer **19** besteht in einer analogen Reaktion zur Naphthalin-Klammer-Synthese, *Weg B*. Die Retrosynthese wurde bereits in Kapitel 2.1.2.1 vorgestellt (Abbildung 2.13).

Obwohl eine analoge Synthese zur Darstellung der Anthracen-Klammer **9** nicht zum Erfolg führte, lässt der Grund des Fehlschlagens, der wahrscheinlich in der geringen Stabilität des intermediär erzeugten *o*-Chinodimethanderivats **47** liegt, voraussetzen, dass die Reaktion mit dem *o*-Chinodimethanderivat **50** erfolgreich sein könnte.



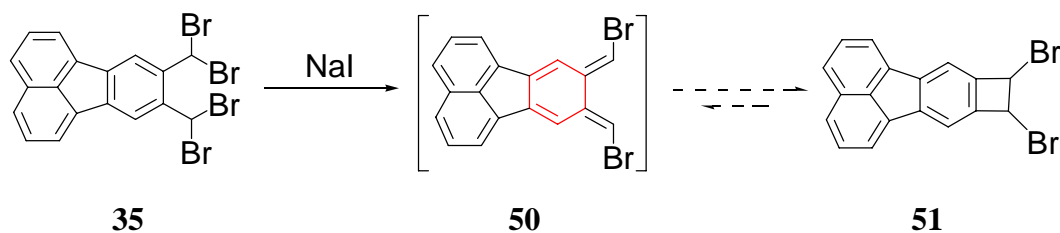
**Abbildung 2.19:** Synthese von Cyclobutenderivat **48** über das *o*-Chinodimethan **26**.

Bei der Naphthalin-Klammer-Synthese entsteht das *o*-Chinodimethanderivat **26**, in dem nur die Aromatizität eines Ringes aufgehoben ist (Abbildung 2.20).<sup>[108, 124-126]</sup> Im Gegensatz dazu wird in **47** die Aromatizität beider Ringe des Naphthalinsystems aufgehoben, was zu einer geringeren Stabilität führt (Abbildung 2.19). Aus diesem Grund findet wahrscheinlich die electrocyclische Ringschlussreaktion von **47** zum Dibromnaphthocyclobuten **48** schneller statt als im Fall von **26**, so dass die Konzentration von **47**, das vom Bisdienophil **17b** abgefangen werden muss, sehr klein ist. Offensichtlich kann die Diels-Alder-Reaktion mit der intramolekularen Ringschlussreaktion nicht konkurrieren.



**Abbildung 2.20:** Synthese von *o*-Chinodimethan **26**.

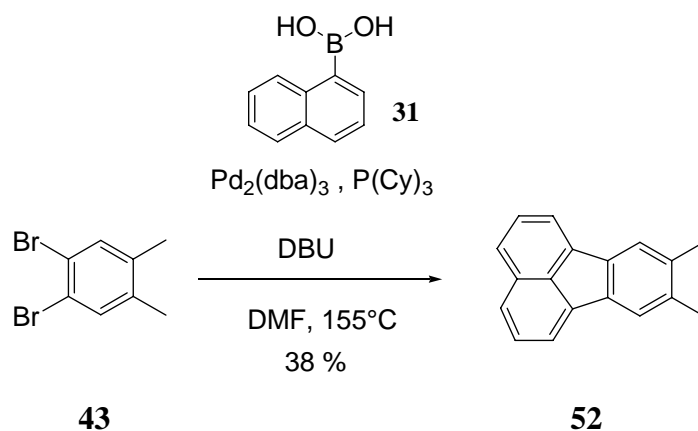
In *o*-Chinodimethanderivat **50** wird, wie in *o*-Chinodimethanderivat **26**, nur die Aromatizität eines Ringes aufgehoben (Abbildung 2.21). Dadurch sollte die Stabilität von **50** vergleichbar mit der Stabilität von **26** sein, und nicht zu einer so schnellen Ringschlussreaktion führen.



**Abbildung 2.21:** Synthese von *o*-Chinodimethan **50**.

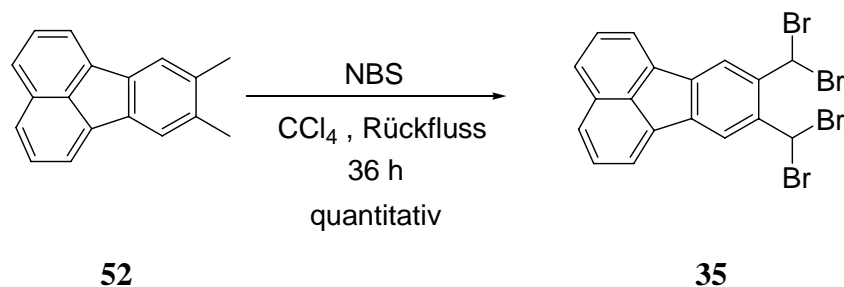
Als *o*-Chinodimethanvorläufer für die Synthese der Klammer **19** nach *Weg B* muss 8,9-Bis(dibromomethyl)fluoranthen **35** eingesetzt werden. 8,9-Dimethylfluoranthen **52** sollte durch Tetrabromierung zu **35** reagieren. Da es zuerst unklar war, wie gut und ob diese Reaktion ablaufen würde, wurde **52** zunächst nur in einer kleineren Menge hergestellt.

Eine kleine Menge 8,9-Dimethylfluoranthen **52** lässt sich analog zur bereits beschriebenen Fluoranthen-Synthese<sup>[110]</sup> in einer Palladium-katalysierten-Reaktion aus 1,2-Dibrom-*o*-xylol **43** und 1-Naphthalinboronsäure **31** in 48 h mit einer relativ geringen Ausbeute von 38 % herstellen.



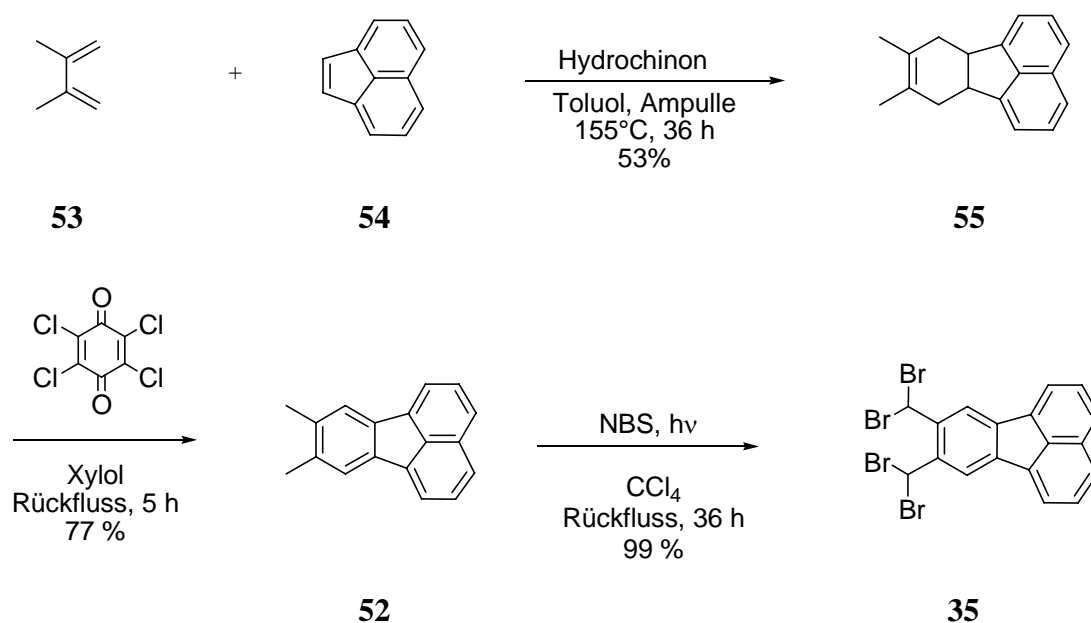
**Abbildung 2.22:** Synthese von **52** über die Suzuki-<sup>[111]</sup> und Heck-Kupplung.<sup>[112]</sup>

Die photochemische Tetrabromierung von **52** mit NBS liefert nach 36 h das gewünschte 8,9-Bis(dibromomethyl)fluoranthen **35** in quantitativer Ausbeute. Da jetzt feststand, dass **52** durch Tetrabromierung ohne weitere Schwierigkeiten zu **35** reagiert, wird eine zur Palladium-katalysierten Synthese alternative Methode gesucht, durch die 8,9-Dimethylfluoranthen in größeren Mengen erhältlich ist.



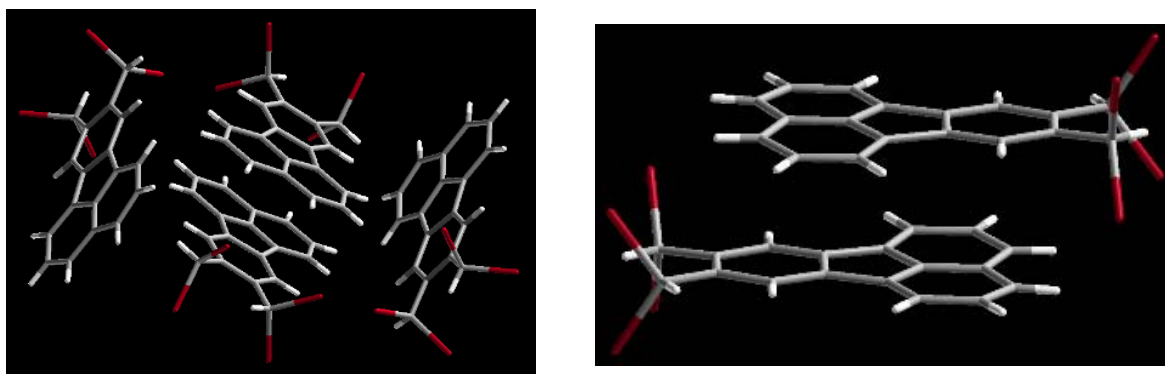
**Abbildung 2.23:** Synthese von **35**.

Die Diels-Alder-Reaktion zwischen 2,3-Dimethylbutadien **53** und Acenaphthylen **54** unter Verwendung von Hydrochinon als Radikalfänger liefert nach 36 h das Addukt **55** mit einer Ausbeute von 53 %.<sup>[127]</sup> Durch die nachfolgende Oxidation mit Chloranil reagiert **52** zu 8,9-Dimethylfluoranthen **35** in 77 %iger Ausbeute.<sup>[128]</sup> In Kapitel 4.3 wird die zum Teil vereinfachte Durchführung dieser bekannten Synthesen genauer beschrieben. Auch in größeren Ansätzen lässt sich **52** quantitativ zum Tetrabromid **35** umsetzen (Abbildung 2.24). Entscheidend für diesen Schritt ist die Menge des verwendeten Lösungsmittels. Nimmt man zu wenig Tetrachlorkohlenstoff (CCl<sub>4</sub>) für die Reaktion, wird das Reaktionsgemisch durch das in der Reaktion entstehende unlösliche Succinimid und das auch schlecht lösliche Produkt so trüb, dass das Licht der Quecksilberhochdrucklampe (Hanau, TQ-150) die Lösung nicht durchdringen kann und die photochemische Bromierung nicht vollständig abläuft.



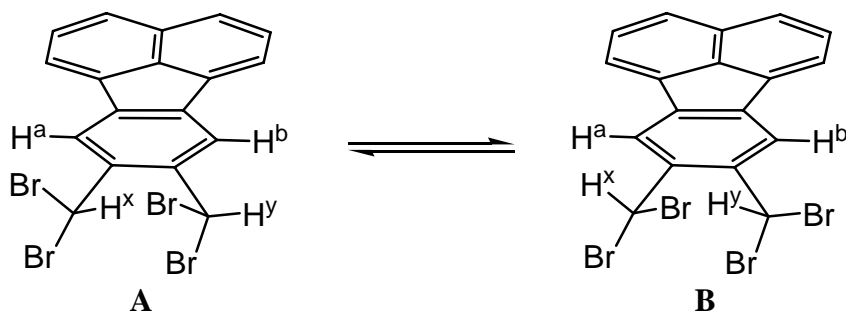
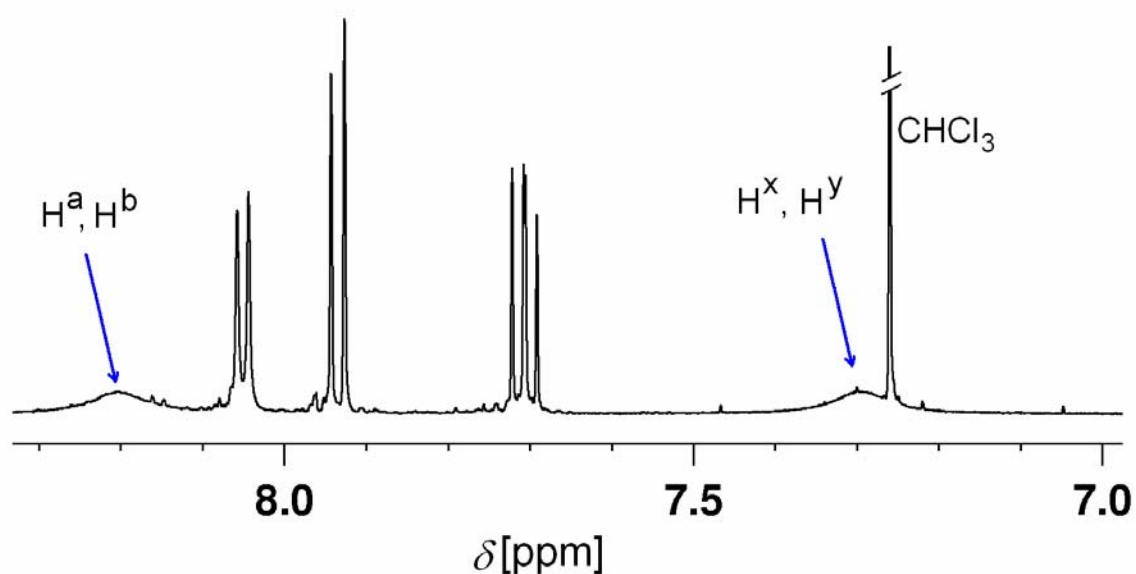
**Abbildung 2.24:** Synthese von **35** über die Diels-Alder-Route.

Mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse (vgl. Kapitel 4.5.3) und der spektroskopischen Daten (vgl. Kapitel 4.3) lässt sich die Struktur des Tetrabromderivates **35** zweifelsfrei charakterisieren. In Abbildung 2.25 erkennt man, dass die im Kristall gefundene Anordnung der Moleküle durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen und auch durch CH- $\pi$ -Wechselwirkungen stabilisiert wird.



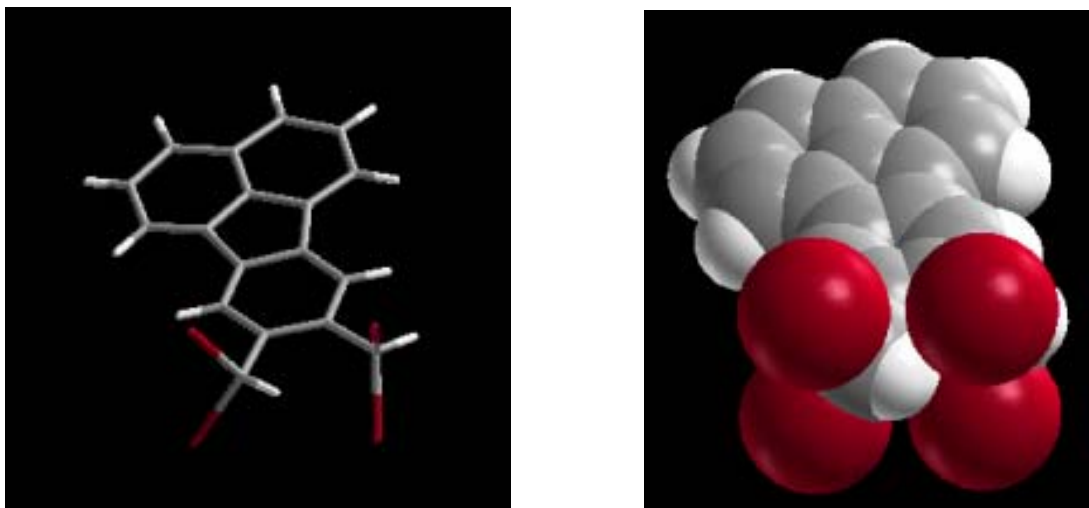
**Abbildung 2.25:** Kristallstruktur von **35**. Kristallpackung (links) und ein Ausschnitt (rechts).

Beim  $^1\text{H}$ -NMR von **35** fällt auf, dass zwei Signale, die den  $\text{H}^x$ ,  $\text{H}^y$ -Protonen der Dibrommethylgruppen und den  $\text{H}^a$ ,  $\text{H}^b$ -Protonen zuzuordnen sind, sich als extrem breit erweisen (Abbildung 2.26, oben). Aufgrund der Größe der Bromsubstituenten an den Dibrommethylgruppen ist vermutlich die Rotation um die CC-Einfachbindung eingeschränkt, so dass die konformative Äquilibrierung (Abbildung 2.26, unten) zwischen den beiden Strukturen, in denen jeweils die Protonen  $\text{H}^a$ ,  $\text{H}^b$  und  $\text{H}^x$ ,  $\text{H}^y$  chemisch nicht äquivalent sind und die durch Rotation ineinander überführbar sind, schon relativ langsam auf der NMR-Zeitskala erfolgt, was zu einer Verbreiterung der Signale führt.



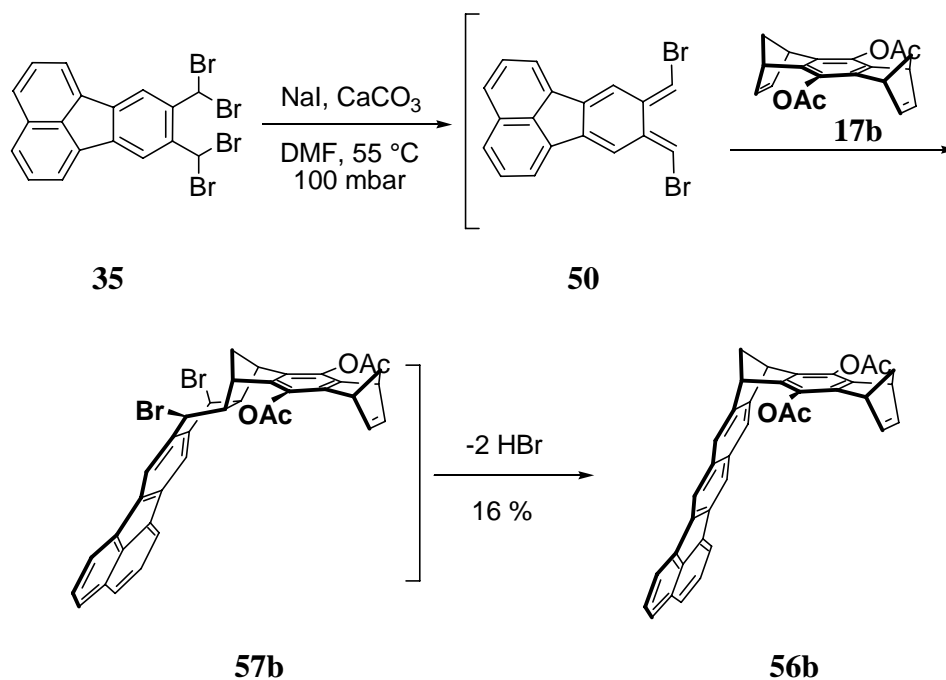
**Abbildung 2.26:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (oben) und konformative Äquilibrierung (unten) von **35**.

Schaut man sich die Molekülstruktur aus der Kristallstruktur genauer an, sieht man, dass die Bromsubstituenten so angeordnet sind, dass der Abstand, der sie trennt, so groß wie möglich ist (Abbildung 2.27, links). Aus dem Kalottenmodell (Abbildung 2.27, rechts) wird die, durch die sterisch anspruchsvollen Bromsubstituenten, eingeschränkte Rotation deutlich sichtbar.

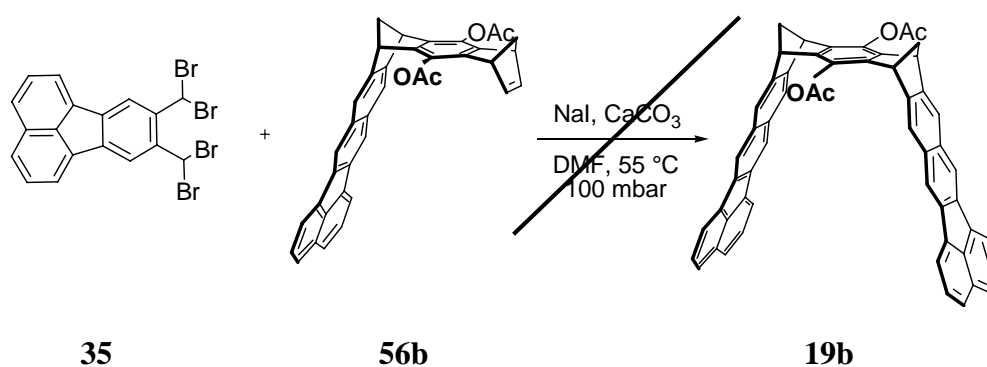


**Abbildung 2.27:** Molekülstruktur von **35** aus der Kristallstruktur. Links Stäbchenmodell, rechts Kalottenmodell.

Ein erster Versuch, die Klammer **19b** mit den ausgedehnten Seitenwänden analog zur Naphthalin-Klammer, ausgehend von **35** als *o*-Chinodimethanvorläufer und Bisdienophil **17b** herzustellen, lieferte nach einer aufwendigen säulenchromatographischen Trennung lediglich das Monoaddukt **56b** mit einer Ausbeute von 16 % (Abbildung 2.28). Da neben dem Monoaddukt keine weiteren Produkte, auch nicht Edukte, identifiziert werden konnten, reagiert vermutlich das *o*-Chinodimethanderivat **50** als Zwischenprodukt mit **17b** nur im geringeren Maße im gewünschten Sinne einer Diels-Alder-Reaktion ab und liefert das Monoaddukt **56b**, das offensichtlich nicht ein weiteres Mal mit **50** reagiert. Die Hauptmenge der Reaktanden scheint unter den Reaktionsbedingungen zu polymerisieren. Um sicherzustellen, dass der Grund der Nichtentstehung des Bisadduktes nicht an der zu niedrigen Konzentration des *o*-Chinodimethanderivats **50** lag, wurde die Reaktion mehrmals und mit größeren Überschüssen von **35** durchgeführt. Auch beim Einsatz der erhöhten Menge von **35** ließ sich die Bildung der Klammer **19b** nicht nachweisen. Im Vergleich zum ersten Versuch wurde die säulenchromatographische Trennung noch aufwendiger, vermutlich durch die größeren Mengen an erhaltenen Polymeren. Nur Spuren einer Verbindung, die die für die Klammer **19b** erwartete Massenzahl hatte, konnten mittels ESI-MS nachgewiesen werden. In einem letzten Ansatz wurde versucht, die Klammer **19b** ausgehend von Monoaddukt **56b** zu synthetisieren (Abbildung 2.29). Nach einer aufwendigen säulenchromatographischen Trennung ließ sich aus der Reaktion von **35** mit **56b** erneut kein Produkt **19b** nachweisen.



**Abbildung 2.28:** Versuch zur Darstellung der molekularen Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammer **19b** über die *o*-Chinodimethan-Derivat-Route.



**Abbildung 2.29:** Versuch zur Darstellung der molekularen Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammer **19b** über die *o*-Chinodimethan-Derivat-Route ausgehend von der "Halb"-Klammer **56b**.

Die Vermutung, dass das *o*-Chinodimethanderivat **50** stabiler als **47** und vergleichbar stabil zu **26** ist, wird mit der Entstehung von **56b** bestätigt.

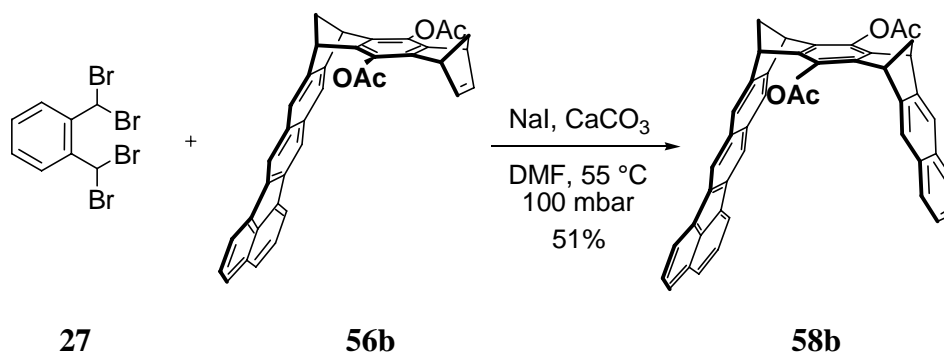
Nach diesen experimentellen Ergebnissen muss der Grund des Fehlschlagens der Reaktion höchstwahrscheinlich in sterischen Faktoren liegen. Offensichtlich ist es, sobald eine Seitenwand an dem Bisdienophil gebunden ist, energetisch sehr ungünstig die zweite Seitenwand anzubringen. Demnach bleibt *Weg A* bis heute als einzige Methode für die Synthese von Klammern des Typs **19** mit ausgedehnten Seitenwänden.



### 2.1.3 Molekulare Klammern mit einer Benzo-[*k*]-fluoranthren-Seitenwand und einer Naphthalin-Seitenwand 58

#### 2.1.3.1 Synthese der molekularen Klammern mit einer Benzo-[*k*]-fluoranthren-Seitenwand und einer Naphthalin-Seitenwand 58b

Das Monoaddukt **56b**, das auch als "*Halb*"-Klammer bezeichnet werden kann, lässt sich, unter denselben Bedingungen wie bei der Naphthalin-Klammer-Synthese, mit **27** in die Klammer **58b** in einer Ausbeute von 51 % überführen.



**Abbildung 2.30:** Synthese der molekularen Klammer **58b** über die *o*-Chinodimethan-Route ausgehend von der "*Halb*"-Klammer **56b**.

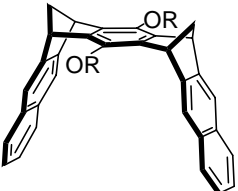
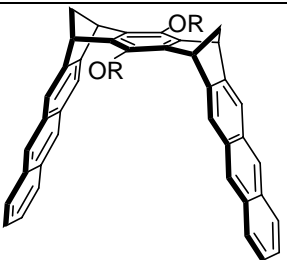
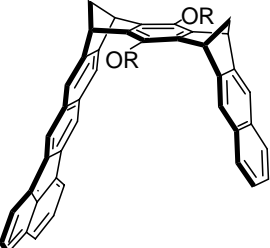
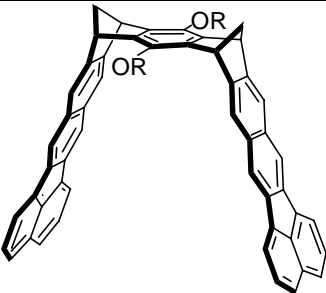
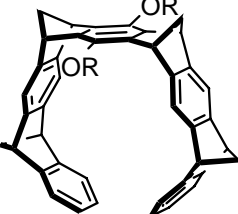
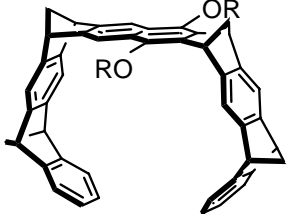
Die Struktur der neuen Klammer **58b** wurde mittels NMR-Spektroskopie (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C in CDCl<sub>3</sub>), IR, UV-Vis und MS charakterisiert (Kapitel 2.1.5, sowie experimenteller Teil, Kapitel 4.3.2). Klammer **58b** besitzt eine Naphthalin-Seitenwand und eine Benzo-[*k*]-fluoranthren-Seitenwand. Die Untersuchung der supramolekularen Eigenschaften dieser Klammer wird bestimmt neue Einblicke in den Effekt der ausgedehnten Seitenwände ermöglichen.

### 2.1.3.2 Synthese der wasserlöslichen molekularen Klammer mit einer Benzo-[*k*]-fluoranthren-Seitenwand und einer Naphthalin-Seitenwand 58f

Die Wasserlöslichkeit der Naphthalin-Klammer konnte unter Verwendung von den hydrophilen Phosphonat- und Phosphat-Substituenten erreicht werden.<sup>[92]</sup> Phosphonat-Klammern **6f** binden in polaren Lösungsmitteln selektiv *N*-Alkylpyridiniumsalze.<sup>[87]</sup> Später konnte auch die Anthracen-Klammer mit Phosphonat-Substituenten **9f** erhalten werden.<sup>[86, 129]</sup> Somit wurde es möglich, den lipophilen Charakter der Klammer, deren Eigenschaften bis dahin nur in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform untersucht werden konnten, zu kompensieren und die supramolekularen Eigenschaften in polaren Lösungsmitteln wie Methanol und Wasser zu studieren. Außerdem ließen sich auch wasserlösliche Phosphonat-substituierte Benzol- und Naphthalin-Pinzetten **4f** und **5f** synthetisieren.<sup>[129, 130]</sup>

Die Anthracen-Klammer **9f** und die Naphthalin-Pinzette **5f** bilden in wässriger Lösung stabile Selbst-Assoziate, während die Naphthalin-Klammer **6f** und die Benzol-Pinzette **4f** nur geringfügig zur Selbstassoziation neigen. Dieser Befund wurde mit der Vergrößerung der hydrophoben Kontaktflächen beim Übergang von der Naphthalin-Klammer **6f** zur Anthracen-Klammer **9f** bzw. von der Benzol-Pinzette **4f** zur Naphthalin-Pinzette **5f** erklärt (Tabelle 2.1). Es war nun von Interesse, weitere Klammern mit großen hydrophoben Kontaktflächen herzustellen und damit die Annahmen bezüglich des Zusammenhanges zwischen der Größe der hydrophoben Kontaktflächen und der Stabilität der Selbst-Assoziate weiter zu erhärten (vgl. Kapitel 2.1.6.9).

**Tabelle 2.1:** Phosphonat-substituierte molekulare Klammern und Pinzetten. Zusammenhang zwischen der Größe der hydrophoben Kontaktflächen und der Stabilität der Selbst-Assoziate.

		
	<b>6f</b>	<b>9f</b>
Zahl der Benzolringe	5	7
$K_{\text{dim}} [\text{M}^{-1}]$	<50	$1.6 \cdot 10^5$
		
	<b>58f</b>	<b>19f</b>
Zahl der Benzolringe	7	9
$K_{\text{dim}} [\text{M}^{-1}]$	?	?
		
	<b>4f</b>	<b>5f</b>
Zahl der Benzolringe	5	6
$K_{\text{dim}} [\text{M}^{-1}]$	<100	$22.8 \cdot 10^5$
$\text{R} = \text{P}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2\text{Li}^+$		

Die wasserlöslichen Phosphonatklammern werden in drei Stufen aus den entsprechenden Diacetatklammern hergestellt. Da synthesebedingt die Klammer **58b** in einer etwas größeren Menge erhältlich ist als Klammer **19b**, haben wir uns in dieser Arbeit auf die Synthese der Phosphonat-substituierten Klammer **58f** beschränkt.

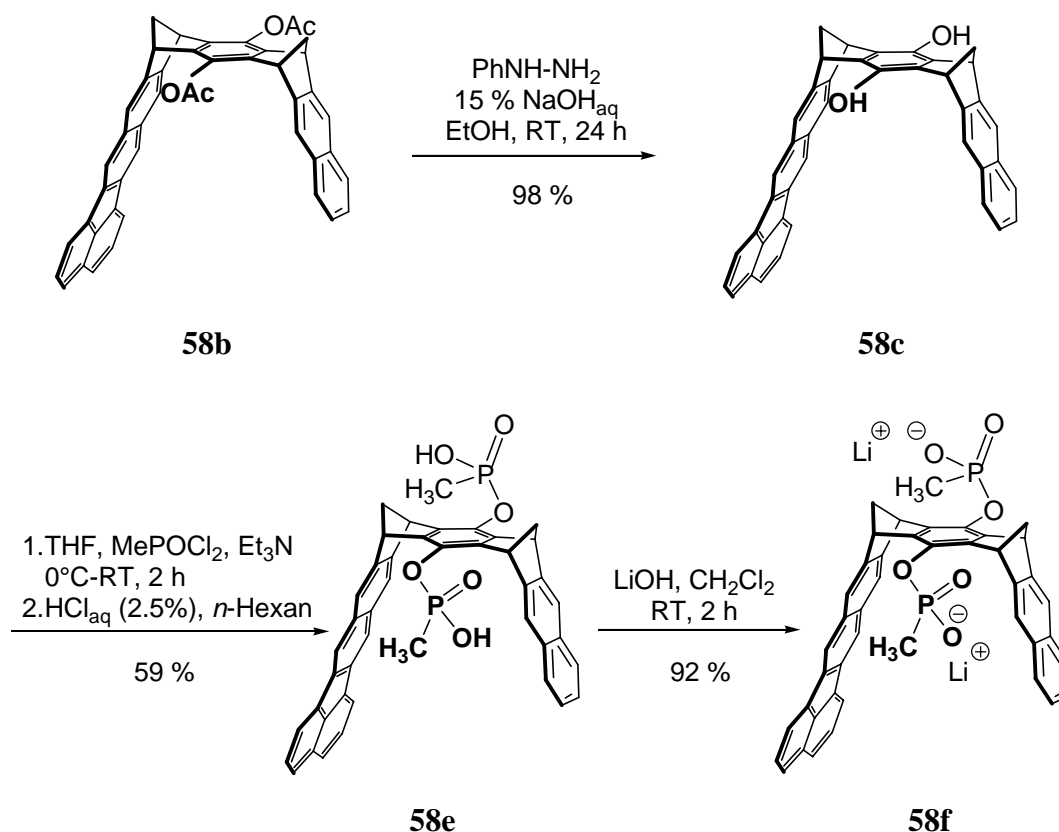


Abbildung 2.31: Synthese der molekularen Klammern **58c**, **58e** und **58f**.

Ausgehend von **58b** (Abbildung 2.31) liefert die basische Hydrolyse der Acetat-Gruppen die Hydrochinonklammer **58c** mit einer Ausbeute von 98 %. Durch Zugabe von zwei Moläquivalenten Methanphosphonsäuredichlorid zu einer Lösung der Hydrochinonklammer **58c** erhält man nach wässriger Aufarbeitung die freie Säure **58e** in 59 %iger Ausbeute. Um **58e** in das Lithiumsalz zu überführen, gibt man zu der Lösung ein Moläquivalent Lithiumhydroxid hinzu. Das wasserlösliche Salz **58f** wird mit einer Ausbeute von 92 % erhalten. Die Struktur von **58f** wurde mittels NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  in Methanol- $d_4$ ), IR, UV-Vis und ESI-MS charakterisiert (Kapitel 2.2.5 sowie experimenteller Teil, Kapitel 4.3.2).

## 2.1.4 Molekulare Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammern mit einer zentralen Naphthalin-"Spacer"-Einheit 20d

### 2.1.4.1 Synthese der molekularen Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammern mit einer zentralen Naphthalin-"Spacer"-Einheit

Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammern **19** besitzen aufgrund der ausgedehnten Seitenwände eine größere Kavität als die bisher synthetisierten molekularen Klammern mit Naphthalin- und Anthracen-Seitenwänden, **6** und **9**. Eine weitere Vergrößerung kann noch erreicht werden, indem man in der Klammer-Synthese anstelle des Bisdienophils **17** mit Benzol-"Spacer"-Einheit das entsprechende Bisdienophil **59** mit Naphthalin-"Spacer"-Einheit einsetzt.

Abbildung 2.32 zeigt die Synthese-Route, die zu den bekannten *syn,syn*-bismethylen-überbrückten Bisdienophilen **59b** und **59d** führt.<sup>[75, 109]</sup>

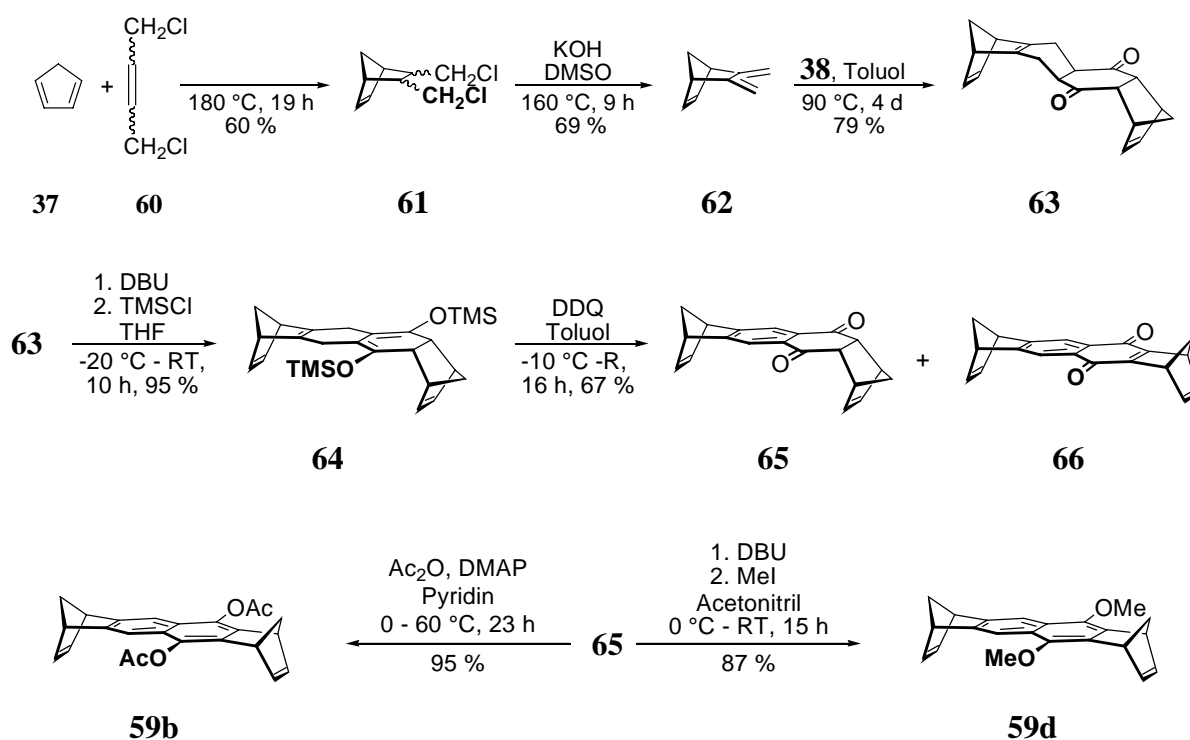
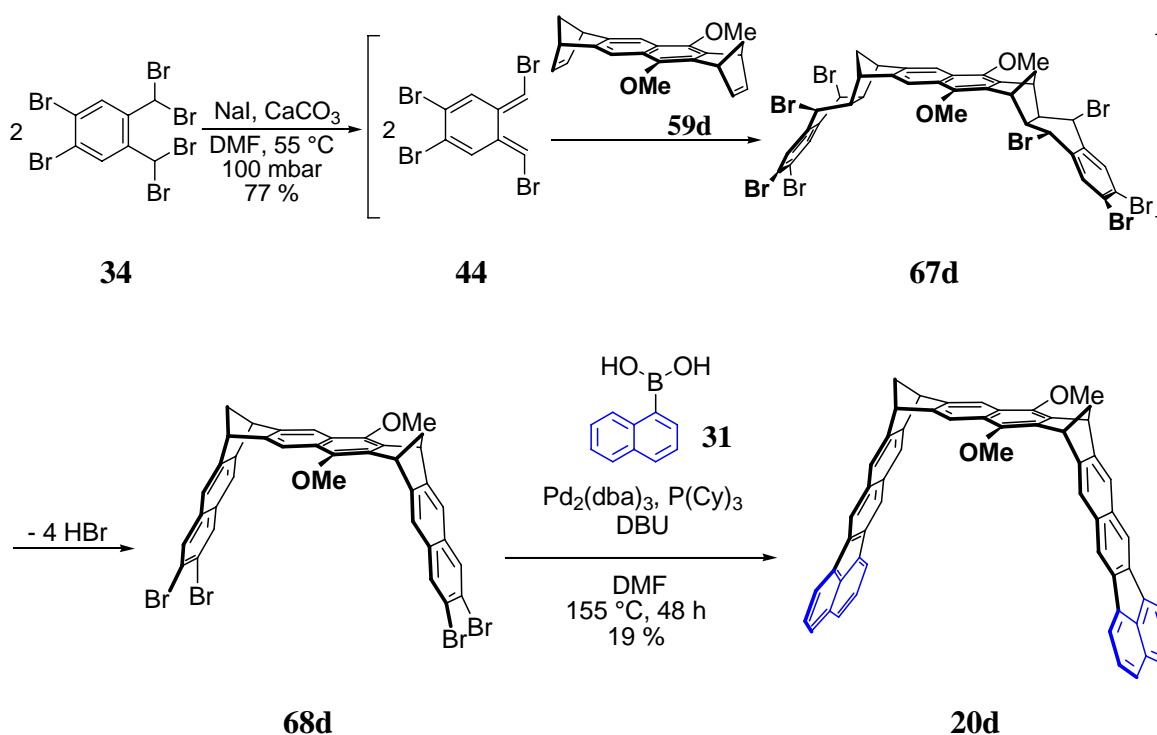


Abbildung 2.32: Synthese der Naphthalin-"Spacer"-Einheiten nach Klärner *et al.*<sup>[75, 109]</sup>

Eine Diels-Alder-Reaktion zwischen Cyclopentadien **37** und 1,4-Dichlor-2-buten **60** liefert das Addukt **61**. Durch zweifache Chlorwasserstoff-Eliminierung wird **61** in das Dien Bis(exomethylen)norbornen **62** überführt. Dieses reagiert erneut in einer Diels-Alder-

Reaktion mit dem Chinon-Cyclopentadien-Addukt **38** stereospezifisch zu dem *syn,syn*-Diels-Alder-Addukt **63**. Es folgt die Umsetzung von **63** zu dem Trimethylsilylether **64**, dessen Oxidation mit DDQ ein Gemisch aus **65** und **66** ergibt. Das von **66** mittels LC abgetrennte Endion **65**, wird mittels baseninduzierter Aromatisierung in Gegenwart von Essigsäureanhydrid bzw. Methyljodid in die Bisdienophile **59b** und **59d** überführt.

Die Synthese der molekularen Klammer mit Benzo-*[k]*-fluoranthen-Seitenwänden und zentraler Naphthalin-"Spacer"-Einheit erfolgt analog zu der beschriebenen Darstellung der Benzo-*[k]*-fluoranthen-Klammer mit Benzol-"Spacer"-Einheit nach *Weg A*.



**Abbildung 2.33:** Synthese der molekularen Klammer **20d** über die Suzuki- und Heck-Kupplung.

Unter den Reaktionsbedingungen der Palladium-katalysierten Suzuki- und Heck-Kupplung sind die Acetat-Gruppen der Klammer **68b** nicht stabil. Aus diesem Grund muss in der Kupplungsstufe mit der Dimethoxyklammer **68d**<sup>[86]</sup> gearbeitet werden, wie es auch für die Synthese der analogen Klammer **19d** der Fall war. Wie in Kapitel 2.1.2.2 schon beschrieben, wurde für die Synthese der analogen Klammer mit Benzol-"Spacer"-Einheit aus präparativen Gründen erst die Diacetoxysubstituierte Klammer **33b** hergestellt, die nachfolgend zur Dimethoxyklammer **33d** umgesetzt und weiter durch die Palladium-katalysierten Kupplungen zu **19d** überführt wurde. Im Gegensatz dazu muss in diesem speziellen Fall die Klammer **68d** direkt aus dem Bisdienophil **59d** und dem *o*-Chinodimethanvorläufer **34** hergestellt werden.

Würde man erst die Diacetoxyklammer **33b** synthetisieren, müssten die Acetat-Gruppen in Methoxy-Gruppen überführt werden. Dabei würde als intermediäre Verbindung die Naphthohydrochinonklammer **68c** entstehen, die höchstwahrscheinlich sehr instabil ist und rasch zum Chinon oxidiert wird. Diese Annahme ist nicht unbegründet. Solche norbornadien-substituierte Naphthohydrochinone haben sich bereits in der Naphthohydrochinonpinzette, die bisher nicht isoliert werden konnte, als extrem oxidationsempfindlich erwiesen.<sup>[80, 131]</sup> Aus diesem Grund würde die baseninduzierte Acetat-Spaltung mit nachfolgender Methylierung fehlschlagen.

Klammer **68d** wird aus der Reaktion zwischen dem *in situ* erzeugten *o*-Chinodimethanderivat **44** und dem Bisdienophil **59d** mit einer Ausbeute von 77 % erhalten. Analog zur Synthese von Klammer **19d** liefert die Palladium-katalysierte Suzuki- und Heck-Kupplung die gewünschte Klammer mit Naphthalin-"Spacer"-Einheit **20d**. Die Ausbeute ist mit 19 % vergleichbar zu der, die in der Synthese der analogen Klammer **19d** mit Benzol-"Spacer"-Einheit erhalten wurde. Die Struktur der neuen Klammer **20d** wurde mittels NMR-Spektroskopie (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C in CDCl<sub>3</sub>), IR, UV-Vis und MS charakterisiert (Kapitel 2.1.5, sowie experimenteller Teil, Kapitel 4.3.3).

## 2.1.5 Eigenschaften der molekularen Klammern mit ausgedehnten Seitenwänden

### 2.1.5.1 Struktur der Benzo-[*k*]-fluoranthren Klammern

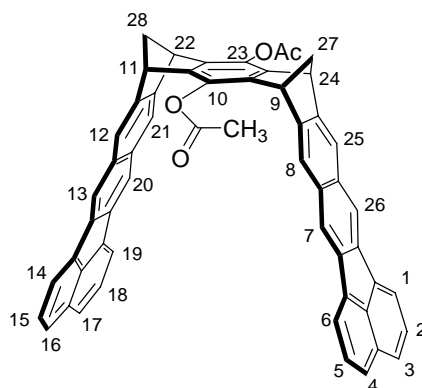
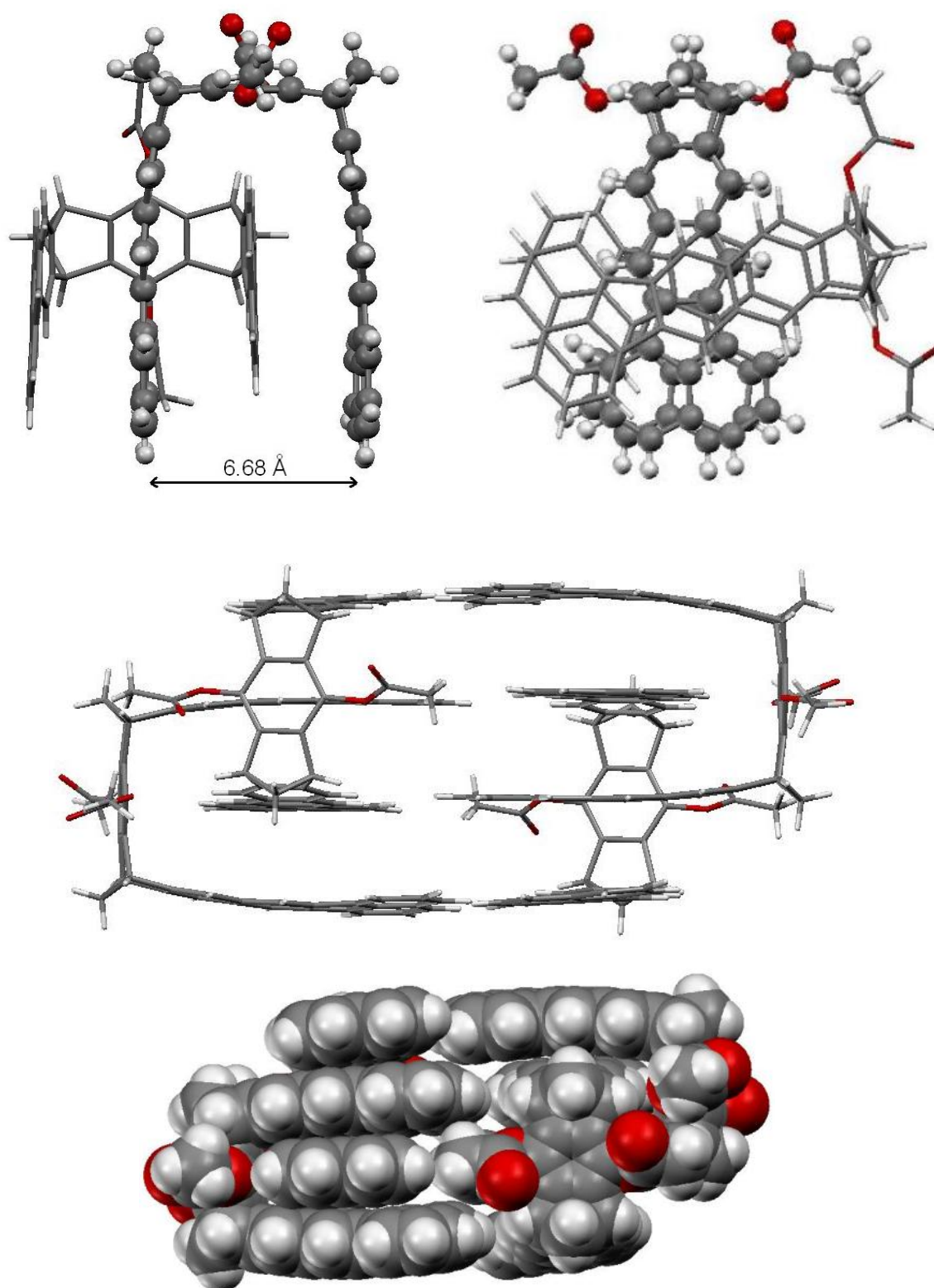


Abbildung 2.34: Nummerierte Struktur der Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammer **19b**.

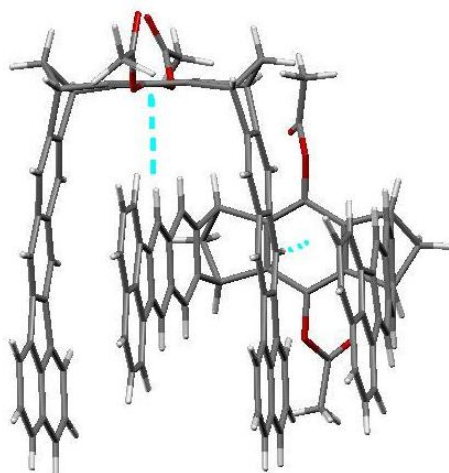
Von der Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammer **19b** wurden Einkristalle erhalten, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Dadurch konnte die Struktur der reinen Diacetat-Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammer **19b** genau bestimmt werden. Dennoch sind die erhaltenen Kristalldaten, aufgrund einer nicht ausreichenden Kristallqualität, nicht zur Publikation geeignet (siehe Kapitel 4.5.2). Trotzdem können aus den ermittelten Daten interessante Einblicke in die Struktur der Klammern mit ausgedehnten Seitenwänden gewonnen werden. Abbildung 2.35 zeigt drei Ausschnitte des Kristallgitters von **19b**, das mit der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  beschrieben werden kann. In dem Einkristall befinden sich jeweils zwei ineinander verzahnte Klammermoleküle. Im Ausschnitt a) wird der Abstand zwischen dem C3-Atom und seinem gegenüberliegenden symmetrischen Äquivalent dargestellt, der 6.68 Å beträgt. Der interplanare Winkel zwischen den Ebenen der Benzo-[*k*]-fluoranthren-Seitenwände liegt bei lediglich 9.5°. Durch die Kompression der Seitenwände und die Anordnung der Moleküle wird eine Struktur mit einer sehr "perfekten" Packung erzielt, die durch die zahlreichen ausgebildeten  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen stabilisiert wird. In den Klammerkavitäten bleibt kein Platz für Lösungsmittelmoleküle, da die Kavitäten komplett durch die Seitenwände der benachbarten Klammern optimal aufgefüllt werden (Abbildung 2.35, unten).





**Abbildung 2.35:** Kristallstruktur der Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammer **19b**. Die Struktur enthält fehlgeordnete Chloroform moleküle, die der Übersicht halber nicht abgebildet sind.

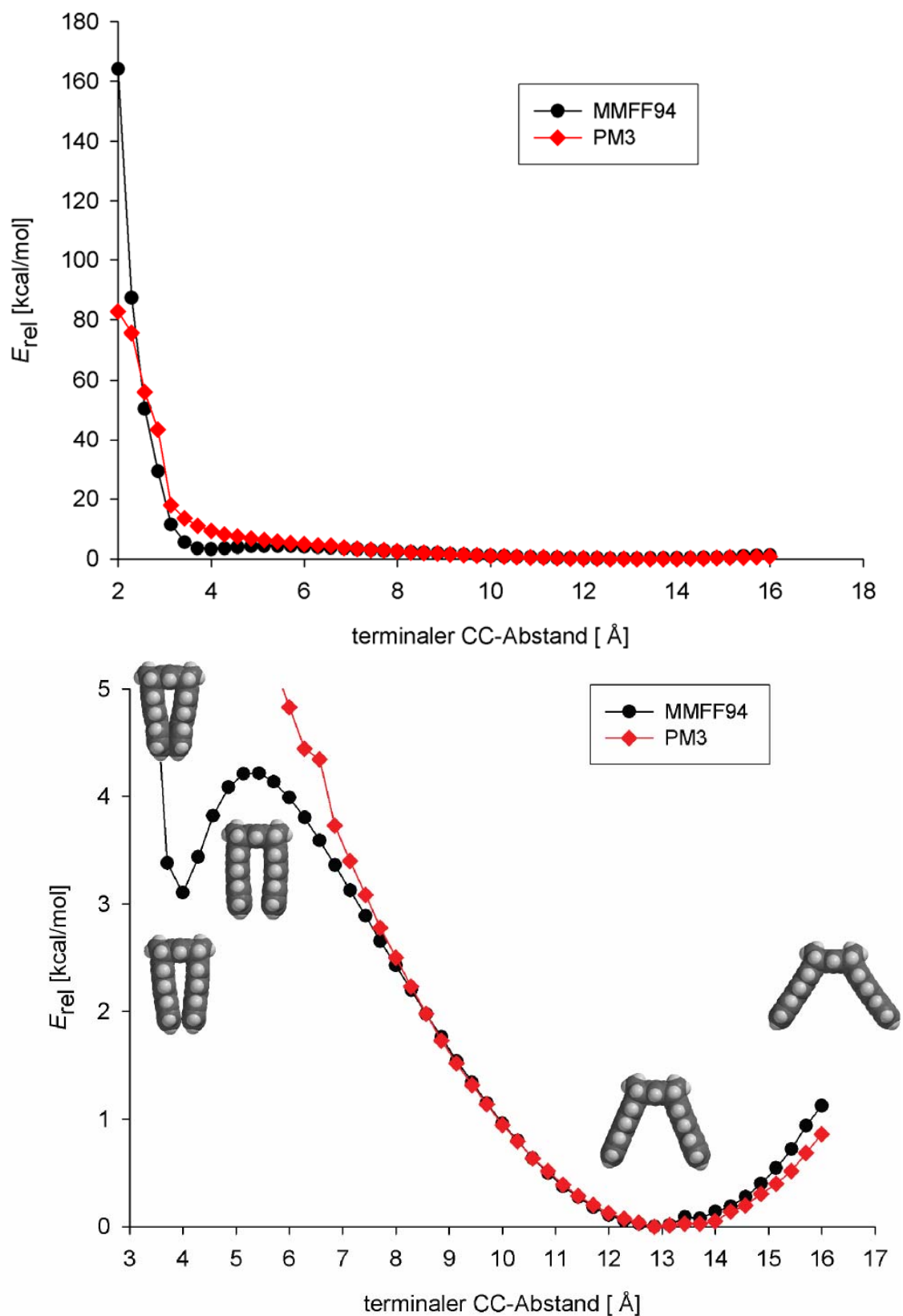
Zusätzlich zu den  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, die zwischen den Seitenwänden ausgebildet werden, kommt es zwischen je zwei Klammern zu zwei CH- $\pi$ -Wechselwirkungen, die auch zur Stabilität dieser Struktur beitragen. In Abbildung 2.36 werden diese zwei CH- $\pi$ -Wechselwirkungen durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.



**Abbildung 2.36:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **19b**, in dem zwei CH- $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen zwei ineinander verzahnten molekularen Klammern erkennbar sind. Der Abstand beträgt 3.24 Å.

Man erkennt, dass das Wasserstoffatom H-7 der einen Klammer auf die zentrale Benzol-"Spacer"-Einheit der anderen Klammer ausgerichtet ist und umgekehrt. Der Abstand beträgt 3.24 Å.

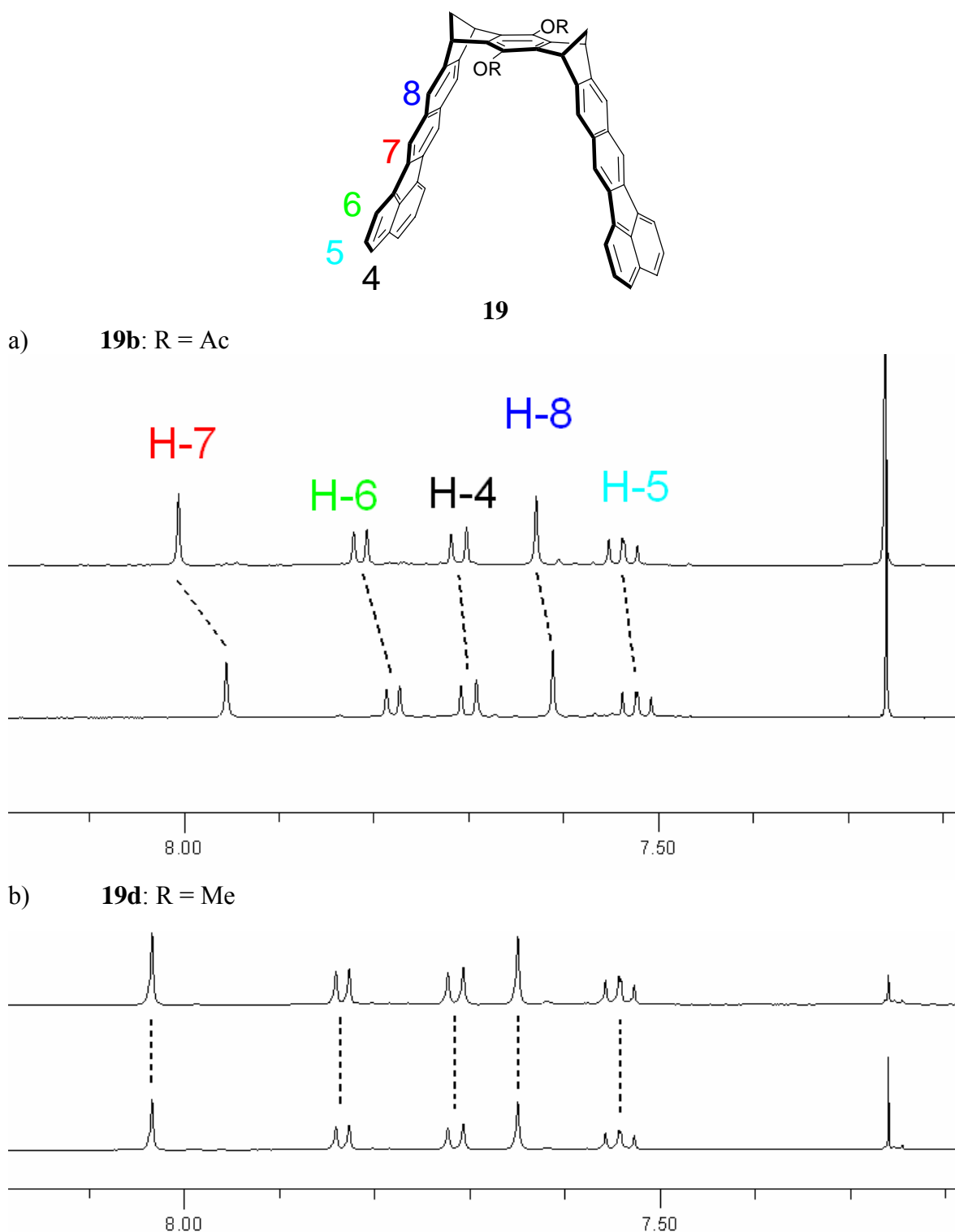
Für die Klammer **19b** beträgt der berechnete Gleichgewichtsabstand 13.15 Å. In der Kristallstruktur beträgt der ermittelte Abstand zwischen den Seitenwänden 6.68 Å. Das heißt, dass sich während der Komplexbildung der terminale CC-Abstand der Benzo-[*k*]-fluoranthren-Seitenwände um 6.47 Å verringert. Demzufolge wird der interplanare Winkel zwischen den Ebenen der Benzo-[*k*]-fluoranthren-Seitenwände von 44.6 ° (berechneter Gleichgewichtswinkel für **19b**) auf 9.5 ° komprimiert. Die um 35.1 ° Kompression erfordert eine Energie von 3 kcal/mol (MMFF94). Angesichts der Tatsache, dass es zu der Verzerrung der Klammer kommt, kann man schlussfolgern, dass die Erhöhung der potentiellen Energie durch den Energiegewinn bei der Ausbildung attraktiver  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen überkompensiert wird.



**Abbildung 2.37:** Energieprofil der Seitenwandkompression der Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammer **19a**, berechnet mit dem MMFF94-Kraftfeld<sup>[102, 105]</sup> und der semiempirischen PM3-Methode.<sup>[102, 106]</sup> Oben Übersicht, unten Ausschnitt.

Abbildung 2.37 zeigt die mit dem MMFF94-Kraftfeld und der semiempirischen PM3-Methode berechneten Energieprofile der Seitenwandkompression der Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammer **19**. Sowohl bei der Expansion als auch bei der Kompression der aromatischen Seitenwände handelt es sich nach Kraftfeld- und semiempirischen Rechnungen um niederenergetische Prozesse. Vergleicht man die zwei berechneten Energieprofile, sieht man, dass sie sich kaum voneinander unterscheiden. Lediglich bei einem Abstand von 4 Å wird mit dem MMFF94-Kraftfeld ein zusätzliches lokales Minimum gefunden, das 3 kcal/mol über dem globalen Minimum liegt. Die dazugehörige Konformation entspricht die einer Klammer, in der die Seitenwände so komprimiert sind, dass es zwischen ihnen zu attraktiven  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen kommt.

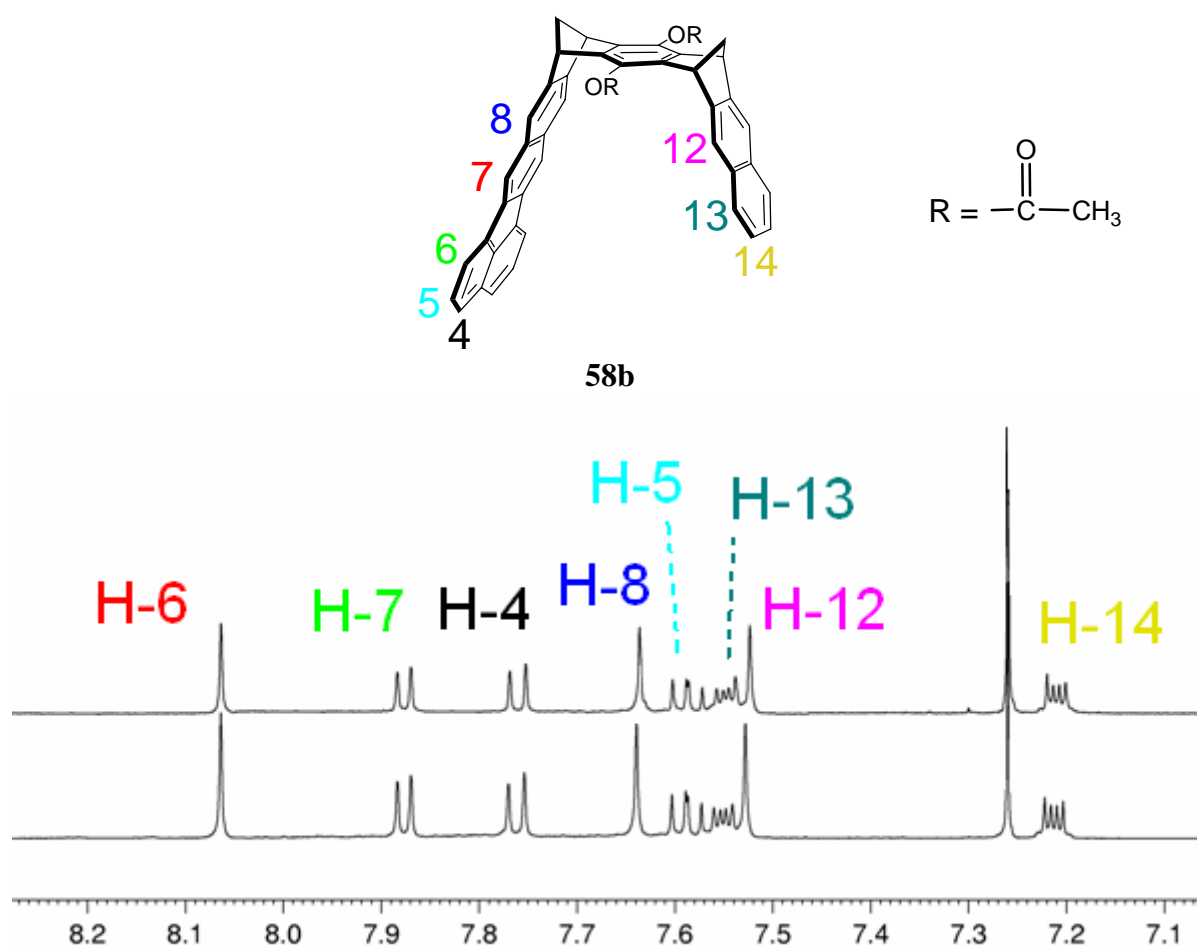
Während die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **19b** in Chloroform konzentrationsabhängig sind, zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **19d** keine nennenswerte Konzentrationsabhängigkeit (Abbildung 2.38).



**Abbildung 2.38:** a)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **19b** bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen (2 mM bzw. 6 mM). b)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **19d** bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen (2 mM bzw. 6 mM).

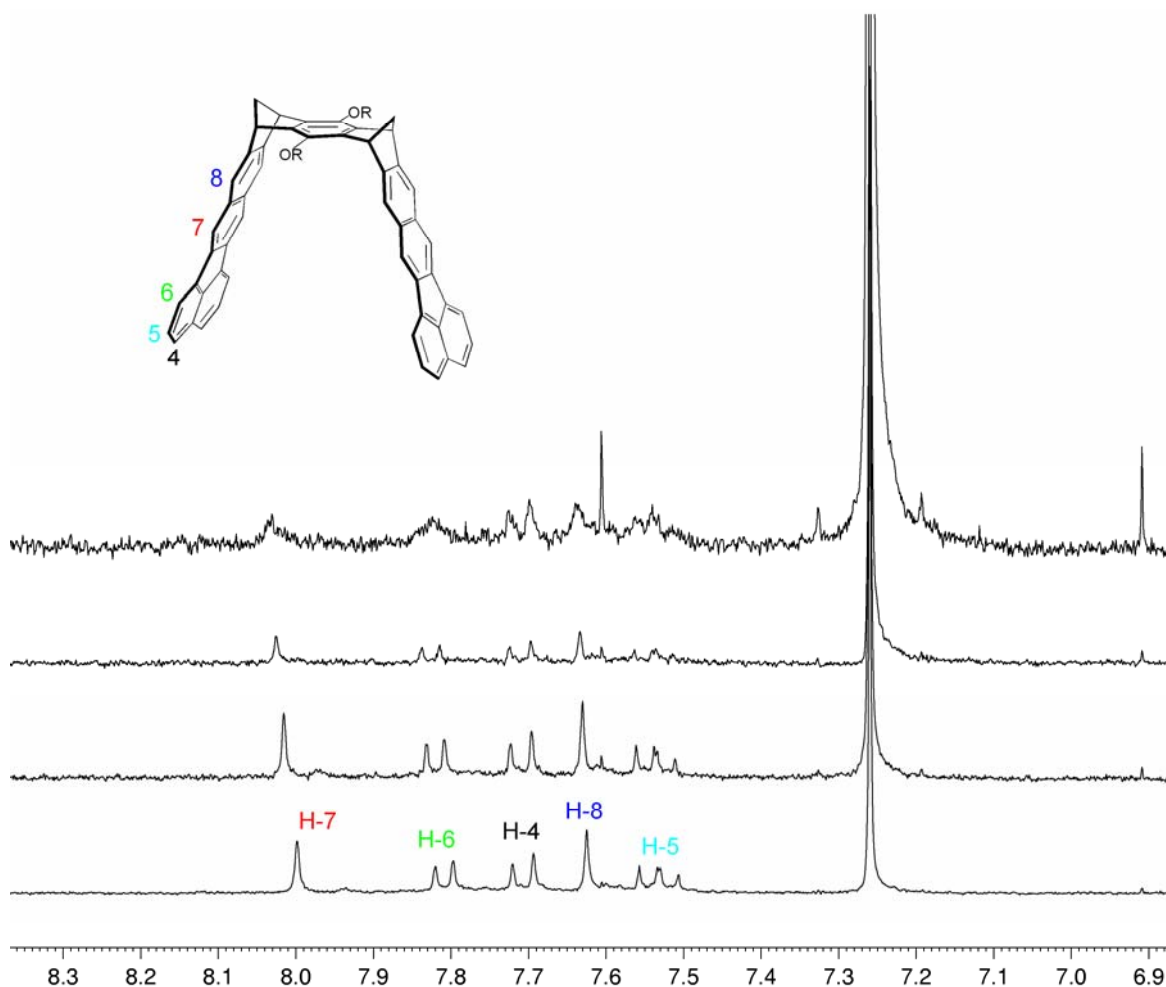
Diese Konzentrationsabhängigkeit der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale von **19b** in  $\text{CDCl}_3$  lässt sich mit der Annahme der Bildung eines Dimeres  $(\mathbf{19b})_2$  erklären. Für die Klammer **19d** kann die Eigenassoziation in  $\text{CDCl}_3$  aufgrund der fehlenden Konzentrationsabhängigkeit des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums ausgeschlossen werden.

In der Verdünnungsreihe der Klammer mit einer Benzo-[*k*]-fluoranthren-Seitenwand und einer Naphthalin-Seitenwand **58b** erweisen sich die Signale ebenfalls nicht als konzentrationsabhängig. Die chemischen Verschiebungen der Protonen der Benzo-[*k*]-fluoranthren-Seitenwand und der Protonen der Naphthalin-Seitenwand ähneln denen des 8,9-Dimethylfluoranthens **35** und der Naphthalin-Klammer **6b** sehr. Dieses deutet auf keine Dimerenbildung hin (Abbildung 2.39).



**Abbildung 2.39:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **58b** bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen (2 mM bzw. 4 mM). Es wird keine Konzentrationsabhängigkeit der Signale beobachtet.

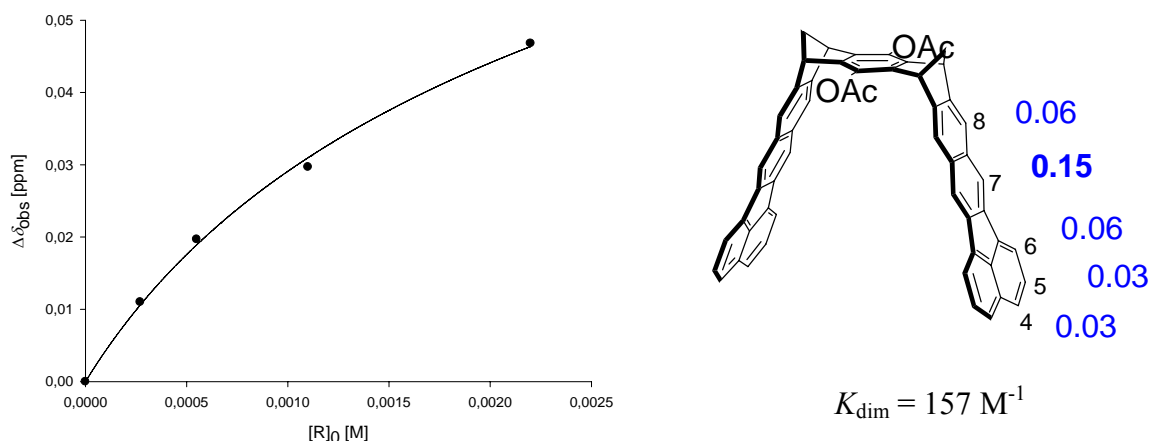
Die Selbst-Assoziationskonstante  $K_{\text{dim}}$  der Klammer **19b** wurde mittels einer  $^1\text{H}$ -NMR-Verdünnungstitration untersucht. Diese Methode wird in Kapitel 2.1.6.1 beschrieben. Die Spektren dieses Experimentes werden in Abbildung 2.40 gezeigt und die experimentellen Ergebnisse dieser Titration sind in Kapitel 4.4.1.3 angegeben.



**Abbildung 2.40:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verdünnungstitration von **19b**.

In Abbildung 2.40 erkennt man, dass das am Meisten verschobene Signal Proton H-7 zuzuordnen ist.

Versuche, aus der Konzentrationsabhängigkeit des dem Proton H-7 zugeordneten  $^1\text{H}$ -NMR-Signals die Dimerisierungskonstante,  $K_{\text{dim}}$ , und die maximale durch Dimerisierung induzierte Verschiebung des  $^1\text{H}$ -NMR-Signals,  $\Delta\delta_{\text{max}}$  (Abbildung 2.41, rechts) mit Hilfe der Gleichung (15) zu ermitteln, führte zu den Werten  $K_{\text{dim}} = 157 \pm 78 \text{ M}^{-1}$  und  $\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H-7}) = 0.15 \text{ ppm}$ .

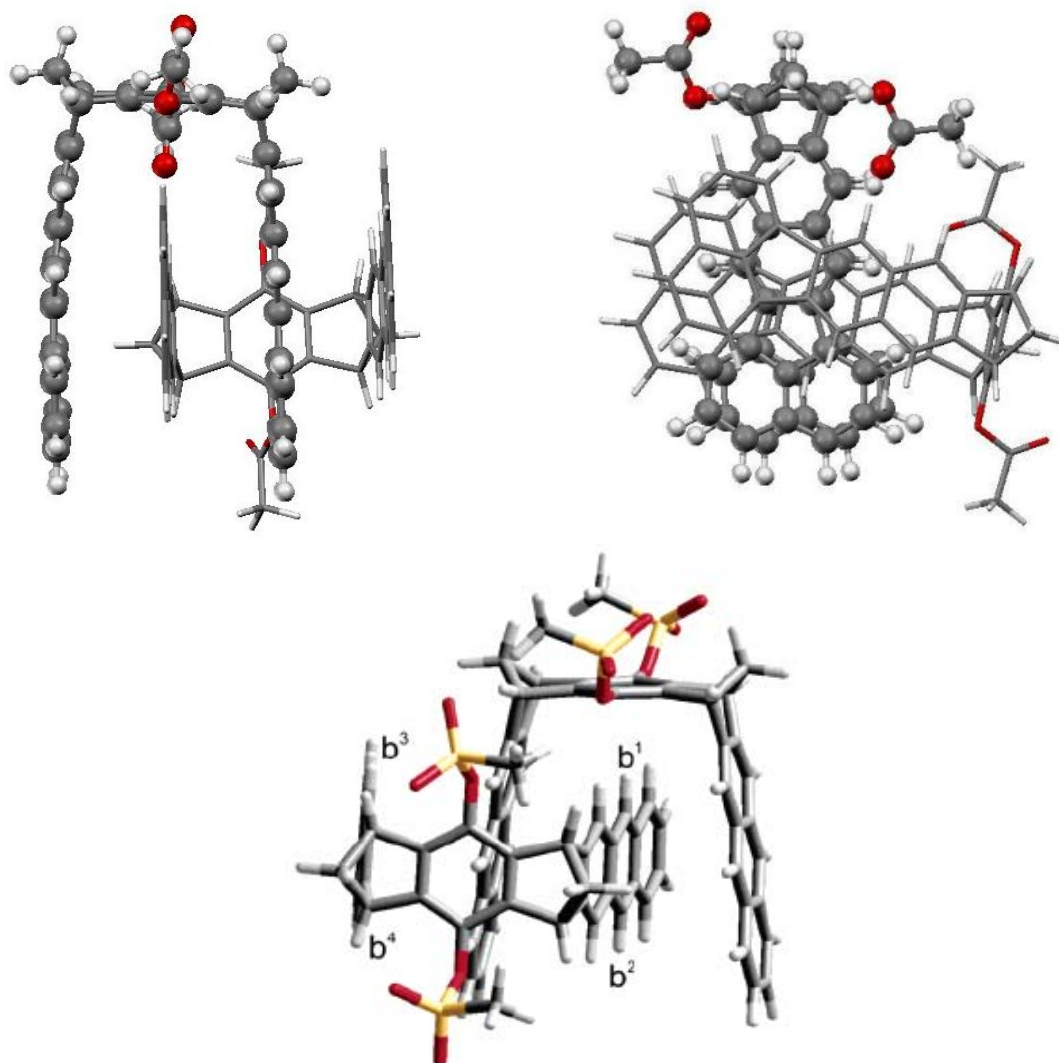


**Abbildung 2.41:** Änderung der chemischen Verschiebung des Protons H-7 in Abhängigkeit von seiner Konzentration bei 25 °C. Die Kurve zeigt die Ergebnisse der Parameteranpassung. Die ermittelte Eigenassoziationskonstante  $K_{\text{dim}}$  beträgt  $157 \text{ M}^{-1}$  und die Sättigungsverschiebung für H-7 beträgt 0.15 ppm. Alle anderen  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Werte wurden nach Gleichung (12) berechnet.

Zur Bestimmung der Struktur von  $(\mathbf{19b})_2$  wurde eine Monte-Carlo-Konformerens-Suche mit dem Kraftfeld Amber\*/ $\text{CHCl}_3$  durchgeführt, aus der eine Struktur minimierter Energie resultierte, die der Kristallstruktur von  $\mathbf{19b}$  sehr ähnlich ist (Abbildung 2.42). Die acht in der monomolekularen Struktur  $\mathbf{19b}$  chemisch äquivalenten Protonen von Typ H-7 sollten in der berechneten Dimerenstruktur  $(\mathbf{19b})_2$  chemisch und sicherlich auch magnetisch nicht mehr äquivalent sein. Aufgrund der magnetischen Anisotropie der Klammer-Aren-Einheiten sollten die Protonen von Typ H-7, die sich in der Kavität der Nachbarklammer befinden und auf die zentrale Aren-"Spacer"-Einheit dieser Nachbarklammer gerichtet sind, eine sehr starke Hochfeld-Verschiebung im Vergleich zur monomolekularen Klammer erfahren. Die anderen Protonen von Typ H-7, die von der zentralen "Spacer"-Einheit der Nachbarklammer weggerichtet sind oder außerhalb der Nachbarklammerkavität liegen, sollten kleinere Hochfeld-Verschiebungen erfahren. Um die Größe dieser Hochfeld-Verschiebungen abschätzen zu können, kann man die von C. Ochsenfeld *et al.* durchgeführten ab initio-Rechnungen der NMR-Verschiebungen der dimeren Phosphonat-substituierten Anthracen-Klammer  $(\mathbf{9f})_2$  heranziehen,<sup>[86, 129]</sup> für die eine ähnliche Struktur wie für  $(\mathbf{19b})_2$  zugrunde gelegt wurde (Abbildung 2.42, unten). Da allerdings die Dissoziation der Dimeren und Assoziation der Monomeren in der Regel rasche Prozesse bezüglich der "NMR-Zeitskala" sind, beobachtet man experimentell nur das aus den unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der nicht äquivalenten Protonen resultierende Mittelwertsignal, das im Fall von  $(\mathbf{9f})_2$  um  $\Delta\delta_{\text{max}} = 2.3 \text{ ppm}$  zu hohem Feld im Vergleich zur monomeren Klammer  $\mathbf{9f}$  verschoben wurde. Dieser Wert ist um den Faktor 15 größer als der in dieser Arbeit für H-7



extrapolierte  $\Delta\delta_{\max}$ -Wert. Der Mittelwert für die den H-7 von **(19b)**<sub>2</sub> entsprechenden Protonen von Typ H<sup>b</sup> von **(9f)**<sub>2</sub> wurde zu  $\Delta\delta_{\max} = 3.4$  ppm berechnet. Der Vergleich mit **(9f)**<sub>2</sub> erlaubt für das in dieser Arbeit untersuchte Dimere **(19b)**<sub>2</sub> den Rückschluß, dass entweder das Dimere **(19b)**<sub>2</sub> nicht die in Abbildung 2.42 (oben) gezeigte Struktur besitzt oder dass aufgrund der experimentell beobachteten äußerst geringen Konzentrationsabhängigkeit der chemischen <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen der Klammersignale die Extrapolation sehr ungenau ist und die tatsächliche Dimerisierungskonstante  $K_{\text{dim}}$  wesentlich kleiner und damit die  $\Delta\delta_{\max}$ -Werte wesentlich größer sind als die aus der Konzentrationsabhängigkeit der <sup>1</sup>H-NMR-Signale von **9f** extrapolierten Werte.

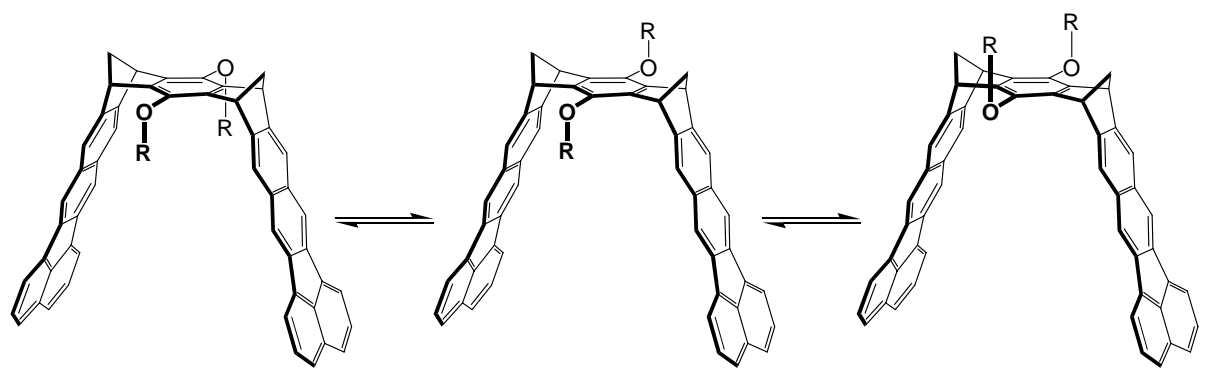


**Abbildung 2.42:** Oben: Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber\*/CHCl<sub>3</sub>, 5000 Strukturen)<sup>[132, 133]</sup> ermittelte Minimumstruktur des Dimers **(19b)**<sub>2</sub>. Links Frontansicht, rechts Seitenansicht. Unten: Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber\*/H<sub>2</sub>O, 5000 Strukturen)<sup>[132, 133]</sup> ermittelte Minimumstruktur des Dimers **(9f)**<sub>2</sub>.<sup>[86, 129]</sup>

Weder bei der entsprechenden Naphthalin-Klammer **6b** noch bei der Anthracen-Klammer **9b** gibt es Hinweise auf eine Dimerisierung in Chloroform. Die schwache Bildung der dimeren Klammer (**19b**)<sub>2</sub> ist vermutlich eine Folge der ausgedehnten Seitenwände, die eine größere Anzahl an stabilisierenden  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen ermöglichen.

Nach den berechneten Strukturen der Dimere erkennt man, dass zur Dimerenbildung eine Kontraktion der Seitenwände stattfinden muss. Diese Kontraktion erfolgt durch eine Bindungswinkeldeformation der Norbornadieneinheiten und bewirkt eine ungünstige Steigung der potentiellen Energie. Um das Gleichgewicht zur Seite der Dimere zu verschieben, muss die Steigung der potentiellen Energie durch die attraktiven  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen überkompensiert werden.

Dass die Diacetat-Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammer **19b** in Chloroform eine leichte Neigung zu dimerisieren zeigt und die analoge Dimethoxyklammer **19d** nicht, könnte auf der Grundlage der jeweiligen Isomerisierungsenthalpien erklärt werden (Abbildung 2.43). Die Substituenten, die an die Benzol-"Spacer"-Einheit gebunden sind, sind frei drehbar. In vorherigen Arbeiten wurde festgestellt, dass die Art der Substituenten eine Rolle in der Stabilität der Konformere spielt.



	$\Delta E_{\text{rel}}$ (MMFF94) [kcal/mol]		
Rezeptor	<i>syn, syn</i>	<i>syn, anti</i>	<i>anti, anti</i>
<b>19b</b> (R = OAc)	3.6	1.3	0.0
<b>19d</b> (R = OMe)	0.0	1.7	3.6

**Abbildung 2.43:** Berechnete relative Energien [kcal/mol] der Konformere der Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammern **19b** und **19d** (MMFF94-Kraftfeld).

Im Falle der Klammern **6b** und **9b** mit Acetoxy-Substituenten erweist sich das Konformer mit den Substituenten in *anti*, *anti*-Stellung nach einer Konformeren-Suche (MMFF94) als das Energie-Minimum. Sind dagegen Methoxy-Gruppen am Spacer gebunden, dann stellt das *syn*, *syn*-Konformer das Energie-Minimum dar. Die Methoxy-Gruppen schirmen die Kavität ab und müssen in einer ungünstigen Umorientierung in die instabilere *anti*, *anti*-Position gebracht werden, damit es zur Komplexbildung kommen kann. Die Acetoxy-Gruppen dagegen, befinden sich in dem energetisch günstigsten Konformer bereits in der *anti*, *anti*-Stellung, die die Kavität für eine mögliche Komplexbildung frei lässt.

Dadurch lässt sich die erhöhte Stabilität der Komplexe von **6b** und **9b** gegenüber den Komplexen von **6d** und **9d** erklären. Die neu synthetisierten Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammern **19b** und **19d** werden höchstwahrscheinlich in dieser Hinsicht keine Ausnahme darstellen. Wie bei den Klammern **6b** und **9b** ist auch für Klammer **19b** die *anti*, *anti*-Stellung die energetisch günstigste. Für die Dimethoxyklammer **19d** ist, wie bei den analogen Klammern **6d** und **9d**, die *anti*, *anti*-Position energetisch am günstigsten (Abbildung 2.43).

Im Dimer der Klammer **19b** befinden sich die Substituenten in der *syn*, *anti*-Konformation, die nur 1.3 kcal/mol instabiler ist als die thermodynamisch günstigste *anti*, *anti*-Stellung. Die *syn*, *anti*-Konformation ist nicht nur die thermodynamisch zweitgünstigste Konformation, sie hat auch den Vorteil einer nicht abgeschirmten Kavität und ermöglicht somit die Ausbildung zusätzlicher  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den ineinander verzahnten Seitenwänden. Die *syn*-Position der einen Gruppe wird durch die attraktive Wechselwirkung der komplementären elektrostatischen Potentiale des Carbonyl-Sauerstoffes (negativ) und eines Wasserstoffatoms (positiv) der Seitenwände erklärt.

Da die Eigenassoziationskonstante  $K_{\text{dim}}$  der Klammer **19b** relativ klein ist, werden die in Kapitel 2.1.6 vorgestellten und diskutierten Rezeptoreigenschaften dieser Klammer dadurch nicht wesentlich beeinträchtigt.

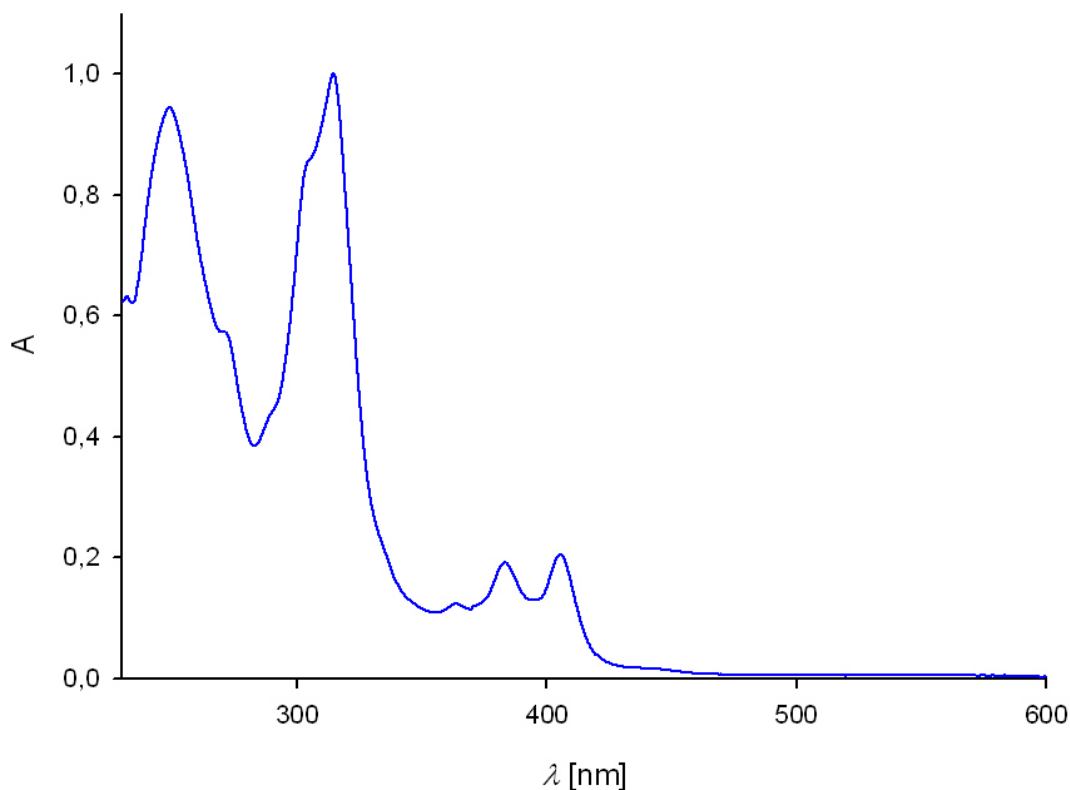
### 2.1.5.2 UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften

Die Klammern mit Benzo-[*k*]-fluoranthren-Seitenwänden **19b**, **19d**, **58b** und **20d** sind in Chloroform löslich und konnten in diesem Lösungsmittel mittels UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert werden. Mit Ausnahme der Chinonklammer **19g** (vgl. Kapitel 2.3) werden die Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammern als gelbe Feststoffe erhalten. Auch die Lösungen dieser Verbindungen in Chloroform zeigen eine hellgelbe Färbung (Abbildung 2.44).



**Abbildung 2.44:** Bilder der Diacetat-Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammer **19b**. Links in fester Form, rechts in Chloroform gelöst.

Am Beispiel des UV/Vis-Spektrums der Diacetatklammer **19b** (Abbildung 2.45) erkennt man die Ursache der gelben Farbe. Die stark strukturierte *p*-Bande, die typisch für aromatische Systeme ist, absorbiert in dem sichtbarem Bereich des Spektrums, nämlich bei 416 nm. Analog verhalten sich die Dimethoxyklammer **19d**, die Hydrochinonklammer **19c** und die Klammer mit einer Naphthalin- und einer Benzo-[*k*]-fluoranthren-Seitenwand **58b**. Für die Anthracen-Klammer liegt diese Bande zwischen 320 und 375 nm und für die Naphthalin-Klammer zwischen 300 und 330 nm. Aus diesem Grund sind diese Klammern, im Gegensatz zu den neu synthetisierten Klammern mit Benzo-[*k*]-fluoranthren-Seitenwänden, farblos.



**Abbildung 2.45:** UV/Vis-Spektrum der molekularen Klammer **19b**.

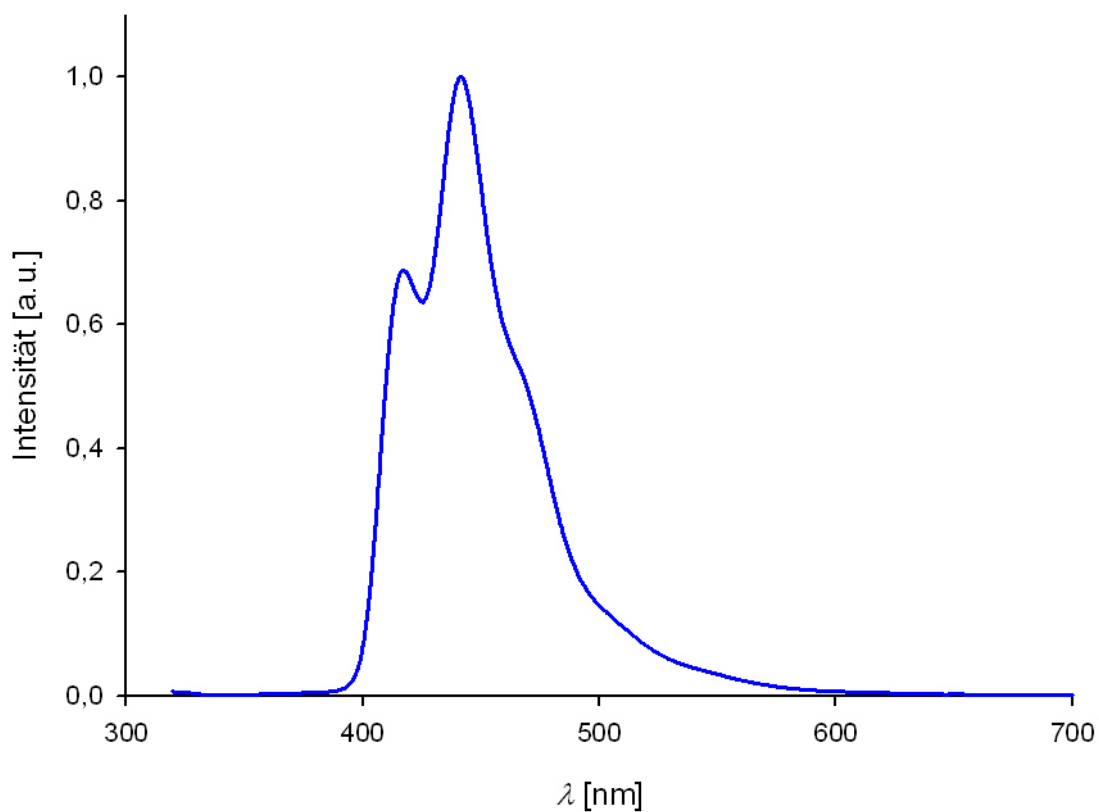
### 2.1.5.3 Fluoreszenzspektroskopische Eigenschaften

Die Naphthalin-Klammer **6b** zeigt in Lösung bei Raumtemperatur eine für Naphthalin-Systeme typische Fluoreszenzbande bei 336 nm und die Anthracen-Klammer **9c** eine für Anthracen-Systeme typische, strukturierte Fluoreszenzbande bei 377 nm. Aufgrund der ausgedehnten aromatischen Systeme zeigen die Klammern mit Benzo-[*k*]-fluoranthren-Seitenwänden eine intensive Emission. Abbildung 2.46 stellt ein Bild einer Lösung der Klammer **19d** in einem Cyclohexan:Ethylacetat (3:1)-Gemisch dar, auf dem die Fluoreszenz mit dem bloßen Auge zu erkennen ist. In Anwesenheit elektronenarmer aromatischer Moleküle könnten Rezeptor-Substrat-Wechselwirkungen zu einer Löschung der Fluoreszenz führen. Somit könnte die Klammer als Fluoreszenz-Sensor eingesetzt werden und die Fluoreszenztitration als weitere Methode zur Bestimmung der Assoziationskonstante  $K_a$  angewendet werden.



**Abbildung 2.46:** Die intensive Fluoreszenz der Klammer **19d** ist mit bloßem Auge zu erkennen.

Das Emissionsspektrum der Klammer **19b**, das in Abbildung 2.47 dargestellt wird, zeigt eine für ausgedehnte aromatische Systeme typische, strukturierte Fluoreszenzbande zwischen 400 und 500 nm.



**Abbildung 2.47:** Fluoreszenzspektrum der Klammer **19b** bei 25 °C in  $\text{CHCl}_3$ . Anregungswellenlänge = 315 nm.

### 2.1.6 Rezeptoreigenschaften der molekularen Klammern mit ausgedehnten Seitenwänden

Zur Bestimmung der Rezeptoreigenschaften der molekularen Klammern mit ausgedehnten Benzo-[*k*]-fluoranthren-Seitenwänden **19b**, **19d**, und **20d** wurde ihr Assoziationsverhalten gegenüber neutralen und kationischen aromatischen, sowie chinoiden Substraten untersucht. Neben den UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften der Komplexe waren auch die Assoziationskonstanten von Interesse, die hauptsächlich mittels <sup>1</sup>H-NMR-Titrations bestimmt wurden. Im Falle besonders stabiler Komplexe stellte sich die Fluoreszenz-Titration als geeignete alternative Methode heraus. Mittels fest-flüssig Extraktion konnten die Substrate analysiert werden, die in dem verwendeten Lösungsmittel nicht ausreichend löslich waren.

Außer den relativ kleinen monocyclischen Gastmolekülen, die wie z. B. TCNB **69**, TCNQ **70** und KS **71** nur über einen substituierten Sechsring verfügen und mit der Naphthalin-Klammer **6** und Anthracen-Klammer **9** schon relativ stabile Wirt-Gast-Komplexe bilden, haben wir das Augenmerk dieser Arbeit auf polycyclische Gastmoleküle gelenkt. Es stellte sich besonders die Frage, ob bei den großen van-der-Waals-Kontaktflächen von Wirt- und Gastmolekülen die komplementären elektrostatischen Wirt- und Gast-Potentialoberflächen für die Komplexstabilität eine große Rolle spielen, ähnlich wie es für die Komplexbildung von kleineren Wirt- und Gastmolekülen beobachtet wurde. Nach quantenchemischen Berechnungen nimmt die Bedeutung der Dispersionswechselwirkungen bei der Selbstassoziation von größer werdenden Arensystemen gegenüber den elektrostatischen Wechselwirkungen zu.<sup>[134]</sup> In Tabelle 2.2 werden die in dieser Arbeit auf ihr Potential als Gastmoleküle für die Klammern **19b**, **19d**, **58b** und **20d** untersuchten Moleküle gezeigt. Die Einführung der Nitro- und Cyanogruppen als Elektronenakzeptor-Substituenten bewirken einen stetigen Anstieg der positiv geladenen elektrostatischen Potentialoberflächen dieser Moleküle, die komplementär zu den negativ geladenen elektrostatischen Potentialoberflächen in der Klammerkavität sind.

**Tabelle 2.2:** Strukturen der in dieser Arbeit auf ihr Potential als Gastmoleküle für die Klammern **19b**, **19d**, **58b** und **20d** untersuchten Moleküle. In der mit Hilfe der quantenchemischen, semiempirischen AM1-Methode berechneten elektrostatischen Potentialoberflächen reicht die Farb-Kodierung von **-25 kcal/mol (rot)** bis **+ 25 kcal/mol (blau)**. Die MEP-Werte wurden an den markierten Stellen mit AM1 berechnet.<sup>[102]</sup>

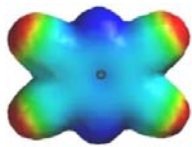
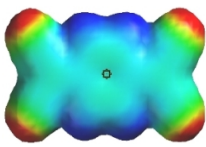
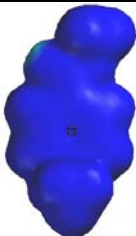
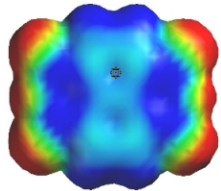
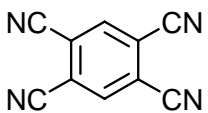
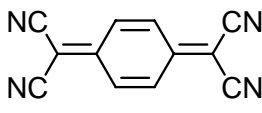
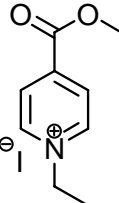
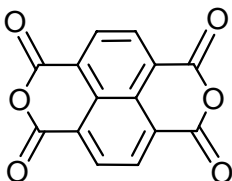
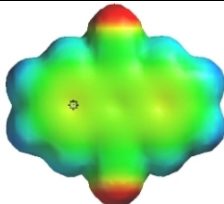
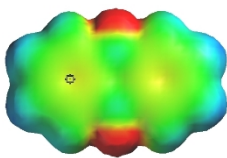
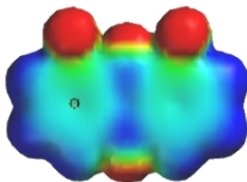
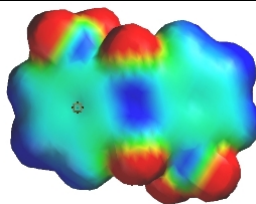
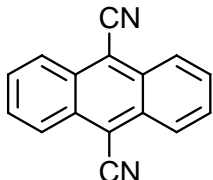
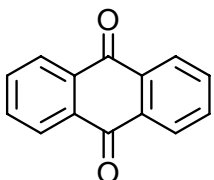
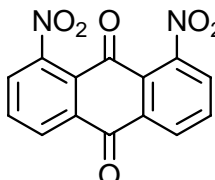
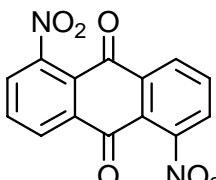
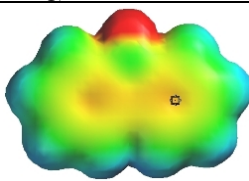
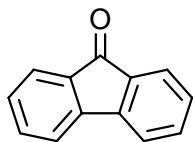
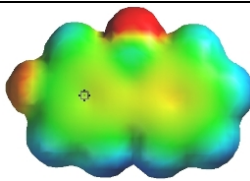
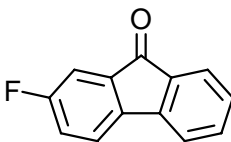
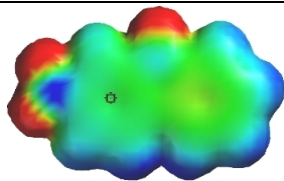
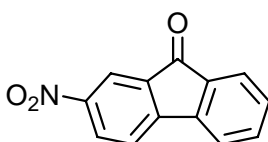
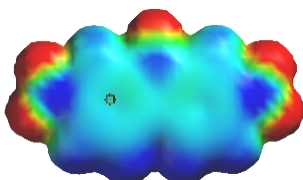
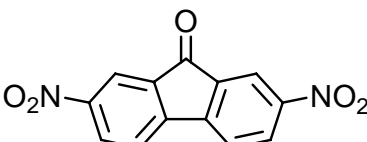
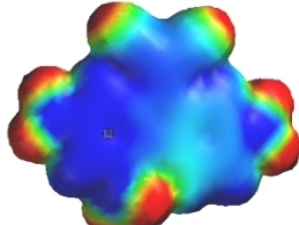
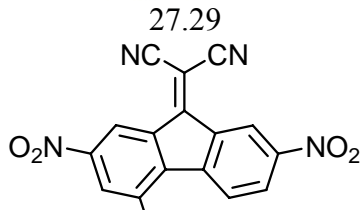
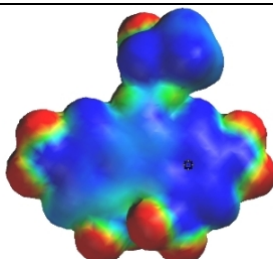
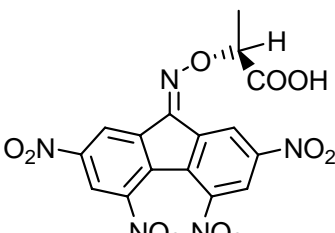
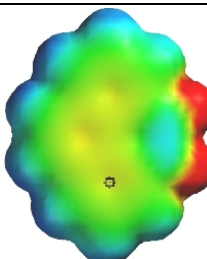
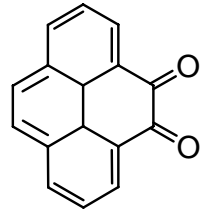
				
MEP [kcal/mol]	18.10	10.66	113.78	18.74
				
	<b>TCNB</b> <b>69</b>	<b>TCNQ</b> <b>70</b>	<b>KS</b> <b>71</b>	<b>DANHYD</b> <b>72</b>
				
MEP [kcal/mol]	-9.34	-10.40	10.39	12.32
				
	<b>DCNA</b> <b>73</b>	<b>AON</b> <b>74</b>	<b>1,8-DNAON</b> <b>75</b>	<b>1,5-DNAON</b> <b>76</b>



Tabelle 2.2 (Fortsetzung)

MEP[kcal/mol]	 -15.86  FLN <b>77</b>	 -7.60  FFLN <b>78</b>	 2.68  NFLN <b>79</b>
MEP [kcal/mol]	 12.42  DNFLN <b>80</b>	 27.29  TNF <b>8</b>	
MEP [kcal/mol]	 27.14  TAPA <b>81</b>	 -10.99  PYON <b>82</b>	

### 2.1.6.1 Die $^1\text{H}$ -NMR-Titrationsmethode zur Bestimmung von Assoziationskonstanten ( $K_a$ ), Sättigungsverschiebungen ( $\Delta\delta_{\max}$ ) und Gibbs-Assoziationsenthalpien

Die NMR-Spektroskopie hat sich als nützliche Methode erwiesen, um die Assoziationskonstanten von supramolekularen Komplexen zu bestimmen. Die Einlagerung des Substrates in die Kavität des Rezeptormoleküls verändert die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Substrat- und Rezeptormolekül.<sup>[50]</sup> Die chemischen  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen der Substratprotonen werden besonders stark von der Substrat-Position innerhalb der Rezeptorkavität beeinflusst. Diese magnetischen Anisotropieeffekte sind bei Aromaten besonders ausgeprägt und können mit dem diamagnetischen Ringstromeffekt erklärt werden.<sup>[135]</sup> Demzufolge erfahren Protonen, die sich ober- und unterhalb des aromatischen Ringsystems befinden, eine Abschirmung und Verkleinerung der chemischen Verschiebung ( $\delta$ ). Im Gegensatz dazu werden die Protonen in der Ringebene entschirmt, was zu einer Vergrößerung der chemischen Verschiebung ( $\delta$ ) führt. Wird ein Substrat in der Kavität einer molekularen Pinzette oder Klammer komplexiert, so erscheinen die Substratsignale in der Regel hochfeldverschoben bei kleineren  $\delta$ -Werten, da die Protonen sich im Anisotropiekegel der aromatischen Systeme des Rezeptors befinden und deswegen abgeschirmt werden.

Da der Austausch zwischen freiem und komplexiertem Substrat häufig schnell relativ zur "NMR-Zeitskala" verläuft, werden nur die Mittelwertsignale von komplexiertem und freiem Substrat bzw. Rezeptor im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet.

In einem  $^1\text{H}$ -NMR-Titrationsexperiment wird die Abhängigkeit der chemischen  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebung der Mittelwertsignale von der Rezeptor-Konzentration beobachtet und daraus die Assoziationskonstante  $K_a$  sowie die maximalen komplex-induzierten chemischen  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen der Substratsignale ( $\Delta\delta_{\max}$ ) bestimmt. In analoger Weise lassen sich die  $K_a$ - und die  $\Delta\delta_{\max}$ -Werte der Rezeptorsignale aus der Abhängigkeit der  $\delta$ -Werte der Rezeptorsignale von der Substrat-Konzentration ermitteln. Da die komplex-induzierten chemischen  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen der Rezeptorsignale meist wesentlich kleiner sind als die  $\Delta\delta_{\max}$ -Werte der Substratsignale, wird in der Arbeit die Konzentrationsabhängigkeit der Substratsignale analysiert.

Für einen (1:1)-Komplex Substrat-Rezeptor lässt sich folgende Gleichgewichtsbeziehung beschreiben:



Aus dem Massenwirkungsgesetz ergibt sich Gleichung (2), in der die Assoziationskonstante  $K_a$  definiert ist.

Die Gesamtkonzentrationen an Rezeptor und Substrat ergeben sich aus den Summen der Komplexkonzentration und freiem Rezeptor bzw. Substrat. So kann Gleichung (2) in Gleichung (3) umgeschrieben werden.

$$K_a = \frac{[RS]}{[R] \cdot [S]} \quad (2)$$

$$K_a = \frac{[RS]}{([R]_0 - [RS]) \cdot ([S]_0 - [RS])} \quad \begin{aligned} [R]_0 &= [R] + [RS] \\ [S]_0 &= [S] + [RS] \end{aligned} \quad (3)$$

Durch Umstellung nach  $[RS]$  wird Gleichung (4) erhalten.

$$[RS] = \frac{1}{2} \left( [R]_0 + [S]_0 + \frac{1}{K_a} \right) - \sqrt{\frac{1}{4} \cdot \left( [R]_0 + [S]_0 + \frac{1}{K_a} \right)^2 - [R]_0 \cdot [S]_0} \quad (4)$$

Der Austausch zwischen komplexiertem und unkomplexiertem Zustand verläuft schnell bezüglich der NMR-Zeitskala. Unter dieser Annahme sind die im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachteten chemischen Verschiebungen  $\delta_{\text{obs}}$  Mittelwertsignale des freien und komplexierten Substrats,  $\delta_0$  bzw.  $\delta_{\text{RS}}$ . Der Einfluss der Stoffmengenanteile des Rezeptors und Substrats in dem Mittelwertsignal  $\delta_{\text{obs}}$  wird in Gleichung (5) deutlich.

$$\delta_{\text{obs}} = \chi_S \cdot \delta_0 + \chi_{\text{RS}} \cdot \delta_{\text{RS}} \quad (5)$$

$$\chi_S = \frac{[S]}{[S] + [RS]} = \frac{[S]_0 - [RS]}{[S]_0} \quad \chi_{\text{RS}} = \frac{[RS]}{[S] + [RS]} = \frac{[RS]}{[S]_0}$$

Gleichung (5) lässt sich in Gleichung (6) überführen, die die Änderung der beobachteten chemischen Verschiebung ( $\delta_{\text{obs}}$ ) in Abhängigkeit der Konzentration des Komplexes  $[RS]$  beschreibt.

$$\delta_{\text{obs}} = \delta_0 - \frac{\delta_0 - \delta_{\text{RS}}}{[\text{S}]_0} \cdot [\text{RS}] \quad (6)$$

Die komplex-induzierte Verschiebung  $\Delta\delta_{\text{obs}}$  und die Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}}$  sind wie folgt definiert:

$$\Delta\delta_{\text{obs}} = \delta_0 - \delta_{\text{obs}} \qquad \Delta\delta_{\text{max}} = \delta_0 - \delta_{\text{RS}}$$

Daraus ergibt sich Gleichung (7).

$$\Delta\delta_{\text{obs}} = \frac{\Delta\delta_{\text{max}}}{[\text{S}]_0} \cdot [\text{RS}] \quad (7)$$

Die Substitution von  $[\text{RS}]$  in Gleichung (4) durch Gleichung (7) führt zu einem Ausdruck (Gleichung (8)) mit dem die Änderung der chemischen Verschiebungen in Abhängigkeit von der Assoziationskonstanten  $K_a$  und der Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}}$  berechnet werden kann.

$$\Delta\delta_{\text{obs}} = \frac{\Delta\delta_{\text{max}}}{[\text{S}]_0} \left( \frac{1}{2} \left( [\text{R}]_0 + [\text{S}]_0 + \frac{1}{K_a} \right) - \sqrt{\frac{1}{4} \cdot \left( [\text{R}]_0 + [\text{S}]_0 + \frac{1}{K_a} \right)^2 - [\text{R}]_0 \cdot [\text{S}]_0} \right) \quad (8)$$

Die Gibbs-Aktivierungsenthalpie  $\Delta G$  ist nach Gleichung (9) mit der Temperatur  $T$ , der allgemeinen Gaskonstante  $R$  und der Assoziationskonstanten  $K_a$  berechenbar.

$$\Delta G = -RT \ln K_a \qquad R = 1.978 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (9)$$

Für Substrate, die zwei oder mehr nichtäquivalente Protonensorten besitzen, kann die Bestimmung der Assoziationskonstanten  $K_a$  und der Sättigungsverschiebung für jede Protonensorte durchgeführt werden. Das führt jedoch zu deutlich abweichenden Werten, was auf den ansteigenden Fehler der Sättigung  $s$  bei kleiner werdender Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}}$  zurückzuführen ist. Bei der Bestimmung der Assoziationskonstanten  $K_a$  wird zur Minimierung dieser Fehler jeweils die Protonensorte verwendet, die die größte Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max},1}$  im Komplex aufweist. Um die Fehler bezüglich der Sättigungsverschiebungen  $\Delta\delta_{\text{max},n}$  der übrigen Protonen eines Gastes zu minimieren, werden

diese aus der Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\max,1}$  der zur Bestimmung der Assoziationskonstanten  $K_a$  herangezogenen Protonensorte und den bei der höchsten Rezeptorkonzentration gemessenen komplex-induzierten Verschiebungen  $\Delta\delta_{\text{obs},n}$  nach Gleichung (11) berechnet.

$$[\text{RS}] = [\text{S}]_0 \frac{\Delta\delta_{\text{obs},1}}{\Delta\delta_{\max,1}} = [\text{S}]_0 \frac{\Delta\delta_{\text{obs},2}}{\Delta\delta_{\max,2}} = [\text{S}]_0 \frac{\Delta\delta_{\text{obs},n}}{\Delta\delta_{\max,n}} \quad (10)$$

$$\Rightarrow \Delta\delta_{\max,n} = \frac{\Delta\delta_{\max,1}}{\Delta\delta_{\text{obs},1}} \cdot \Delta\delta_{\text{obs},n} \quad (11)$$

Nach Gleichung (13) lassen sich auch die Sättigungsverschiebungen  $\Delta\delta_{\max,n}^{\text{R}}$  der Rezeptorprotonen aus der Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\max,1}$  der Substratprotonen berechnen.

$$[\text{RS}] = [\text{S}]_0 \frac{\Delta\delta_{\text{obs},1}}{\Delta\delta_{\max,1}} = [\text{R}]_0 \frac{\Delta\delta_{\text{obs},n}^{\text{R}}}{\Delta\delta_{\max,n}^{\text{R}}} \quad (12)$$

$$\Rightarrow \Delta\delta_{\max,n}^{\text{R}} = \frac{[\text{R}]_0}{[\text{S}]_0} \cdot \frac{\Delta\delta_{\max,1}}{\Delta\delta_{\text{obs},1}} \cdot \Delta\delta_{\text{obs},n}^{\text{R}} \quad (13)$$

So können die chemischen Verschiebungen jeder Protonensorte im jeweiligen (1:1)-Komplex ermittelt werden.

In  $^1\text{H}$ -NMR-Experimenten wird in der Regel die komplex-induzierte Verschiebung  $\Delta\delta_{\text{obs}}$  des Substrats in Abhängigkeit von den Gesamtkonzentrationen des Rezeptors  $[\text{R}]_0$  und des Substrates  $[\text{S}]_0$  beobachtet. Die chemischen Verschiebungen der Rezeptorprotonen werden, wie schon erwähnt, durch das Substrat auch beeinflusst, aber Experimente mit den Pinzetten zeigten, dass dieser Effekt deutlich kleiner ist.<sup>[136, 137]</sup> Zur Bestimmung der Assoziationskonstanten  $K_a$  und der Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\max}$  werden die erhaltenen Wertepaare durch iterative Methoden mit Hilfe des Programms TableCurve2D<sup>[138]</sup> an Gleichung (8) angepasst.

Zwei Titrationstechniken haben sich als sehr gut geeignet erwiesen, um die oben genannten Wertepaare zu erhalten. Bei der  $^1\text{H}$ -NMR-Titration mit konstanter Substratkonzentration wird die komplex-induzierte Verschiebung  $\Delta\delta_{\text{obs}}$  des Substrats in Abhängigkeit von den schrittweise erniedrigten Gesamtkonzentrationen des Rezeptors  $[\text{R}]_0$  beobachtet. Die Substratkonzentration  $[\text{S}]_0$ , die während des gesamten Experimentes konstant bleibt, wird so

gewählt, dass zu Beginn der Titration ein drei- bis vierfacher Überschuss an Rezeptor vorliegt. Am Anfang der Titration wird der im NMR-Röhrchen eingewogene Rezeptor mit 0.6 mL Substratlösung gelöst. Von dieser Lösung wird ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Im weiteren Verlauf des Experiments wird die Lösung mit Hilfe einer Mikroliterspritze mit der sukzessiven Zugabe definierter Volumina der Substratlösung verdünnt. Nach jeder Zugabe wird jeweils bei derselben Temperatur (298 K) ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen und die chemische Verschiebungen der Substratprotonen registriert. Die chemischen Verschiebungen der Protonen des freien Gastes werden durch Aufnahme eines  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums der reinen Substratlösung festgelegt. Damit können die  $\Delta\delta$ -Werte bestimmt werden. Die Rezeptorkonzentration  $[\text{R}]_0$  wird aus der eingewogenen Masse  $m_{\text{R}}$ , seiner molaren Masse  $M_{\text{R}}$  und dem Gesamtvolumen der Lösung berechnet. Diese Methode eignet sich vor allem für Komplexe, deren Assoziationskonstante zwischen  $5 \text{ M}^{-1}$  und  $10^4 \text{ M}^{-1}$  liegt. Für stabilere Komplexe, die Assoziationskonstanten  $K_{\text{a}} > 10^4 \text{ M}^{-1}$  zeigen, liefert die alternative Methode, die  $^1\text{H}$ -NMR-Verdünnungstitration, die zuverlässigsten Daten. Dazu werden äquimolaren Mengen des Rezeptors und des Substrats in einem definierten Volumen des Lösungsmittels gelöst. In einer Verdünnungsreihe wird die Konzentration jeweils um die Hälfte verdünnt. Von jeder Probe wird dann ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen und so die chemische Verschiebung der Substratprotonen verfolgt.

Bei Substraten mit nicht äquivalenten Protonen ist der Verlauf der chemischen Verschiebung jeder Protonensorte auszuwerten. Damit wird eine  $K_{\text{a}}$  und ein  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Wert für jede Protonensorte erhalten. Um den Fehler für den  $K_{\text{a}}$ -Wert des Komplexes zu minimieren, wird der  $K_{\text{a}}$ -Wert ausgewählt, der sich für das Proton mit dem größten  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Wert ergibt.<sup>[84]</sup> Desweiteren kann aus den unterschiedlichen  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Werten der nicht-äquivalenten Substratprotonen Information über die Position des Substrates in der Rezeptorkavität gewonnen werden.

Für die Analyse der  $^1\text{H}$ -NMR-Titrationsen wurde von einem (1:1)-Bindungsmodell ausgegangen (vgl. Kapitel 2.1.6.1). In den Fällen, in denen die nicht-lineare Regression zu keiner sinnvollen Parameteranpassung führte, wurden die  $^1\text{H}$ -NMR-Titrationsdaten mit Hilfe des Programms HOSTEST<sup>[139]</sup> unter Berücksichtigung verschiedener Komplexstöchiometrien (1:1, 2:1, 1:2; Rezeptor/Substrat) analysiert. Sowohl für den Komplex **69@19d** als auch für den Komplex **70@19d** ließen sich die Titrationsdaten an ein (1:1)-Bindungsmodell nicht anpassen. Die Datenanalyse mit dem erwähnten Programm HOSTEST führte hingegen zu

einer sehr guten Anpassung, unter Berücksichtigung einer (1:1)- und (2:1)- gemischten Komplexstöchiometrie.

Um die gemischte Stöchiometrie bestätigen zu können, wurde für den Komplex **69@19d** ein weiteres Experiment durchgeführt, eine Job-Plot-Analyse<sup>[140]</sup>, die zur Bestimmung der Komplexstöchiometrie dient. Für die Bildung von Rezeptor-Substrat-Komplexen mit unterschiedlichen Stöchiometrien lässt sich folgendes Gleichgewicht formulieren:



R = Rezeptor

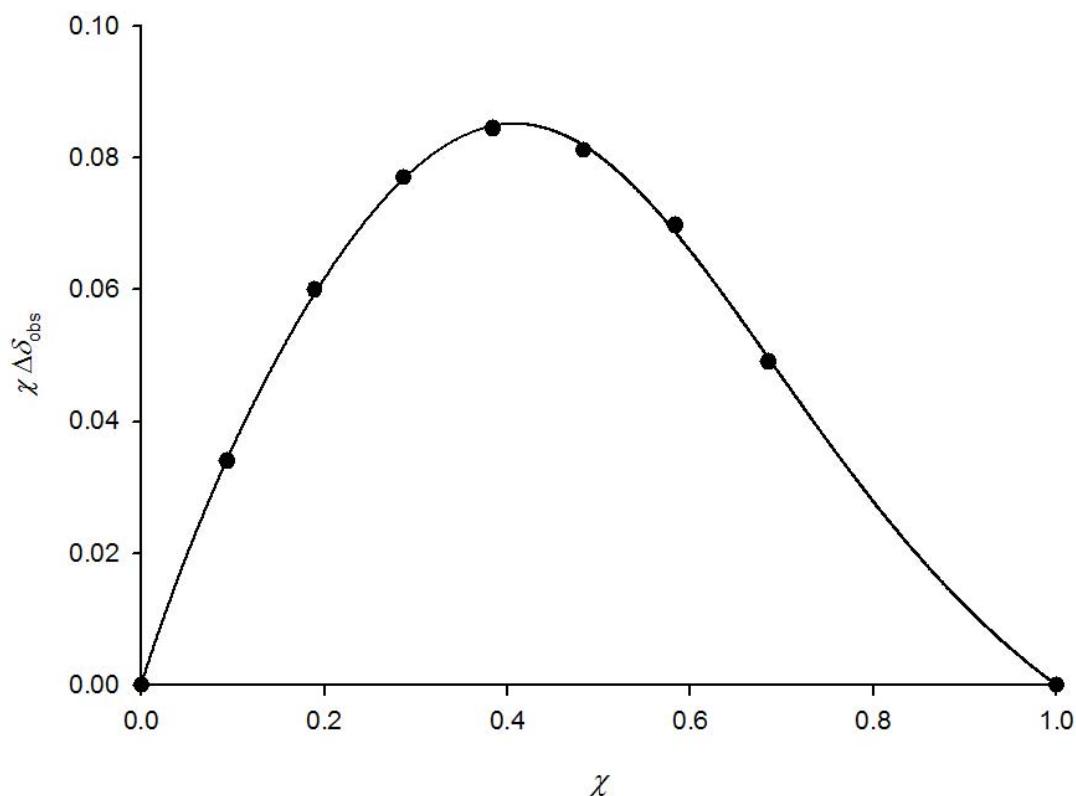
S = Substrat

m, n = Stöchiometriefaktoren

Wie Connors<sup>[141]</sup> zeigte, wird die maximale Komplexkonzentration  $[R_m S_n]$  erreicht, wenn ein dem stöchiometrischen Verhältnis entsprechendes Stoffmengenverhältnis von m/n vorliegt.

Bei der Job-Plot-Analyse werden eine Reihe von Lösungen bereitet und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht. Dazu werden zunächst Lösungen von Rezeptor und Substrat in CDCl<sub>3</sub> mit identischen Konzentrationen angesetzt ( $[R]_0 = [S]_0$ ). Durch Mischen unterschiedlicher Volumina beider Lösungen werden verschiedene Verhältnisse von Rezeptor und Substrat erhalten. Da das Gesamtvolumen gleich bleibt, ist die Summe der molaren Ausgangskonzentrationen von Rezeptor und Substrat ( $[R]_0 + [S]_0$ ) konstant. Aus den unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen ( $[R]_0/[S]_0$ ) resultieren verschiedene Komplexkonzentrationen ( $[R_m S_n]$ ) und dementsprechend auch unterschiedliche komplex-induzierte Verschiebungen  $\Delta\delta_{\text{obs}}$  der Signale der Substratprotonen. Trägt man  $\chi \cdot \Delta\delta_{\text{obs}}$  oder  $[R_m S_n]$  gegen den Stoffmengenanteil  $\chi$  der Ausgangskonzentrationen ( $\chi = [S]_0/([R]_0 + [S]_0)$ ) auf, so erhält man eine Kurve die ein Maximum bei  $\chi_{\text{max}} = n/(m+n)$  besitzt und die Abzisse bei  $\chi = 0$  und  $\chi = 1$  schneidet.

Die graphische Darstellung, die sich aus dem Experiment des Komplexes **69@19d** ergibt, wird in Abbildung 2.48 gezeigt.



**Abbildung 2.48:** Job-Plot des Komplexes **69@19d** in  $\text{CDCl}_3$  bei 25 °C. Das Maximum bei  $\chi = 0.4$  zeigt eine Mischung aus einer (1:1)- und einer (2:1)-Komplekstöchiometrie an.

Die Kurve weist ein Maximum bei 0.4 auf, was einer gemischten Komplekstöchiometrie aus (1:1)- und (2:1)-Rezeptor/Substrat entspricht und im Einklang mit der HOSTEST-Auswertung ist (vgl. Kapitel 4.4.1.1).

Sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen einer Klammer konzentrationsabhängig, kann dies auf eine Dimerisierung dieser Klammer deuten, die durch folgendes Gleichgewicht (14)a beschrieben wird:



Aus der Konzentrationsabhängigkeit der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Protonen können mit Hilfe der Gleichung (15) die Dimerisierungskonstante,  $K_{\text{dim}}$ , und die maximalen durch Dimerisierung induzierten chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale,  $\Delta\delta_{\text{max}}$  ermittelt werden.



$$\Delta\delta_{\text{obs}} = \frac{\Delta\delta_{\text{max}}}{[\text{R}]_0} \left( [\text{R}]_0 + \frac{1}{4 \cdot K_{\text{dim}}} - \sqrt{\frac{[\text{R}]_0}{2 \cdot K_{\text{dim}}} + \frac{1}{16 \cdot K_{\text{dim}}^2}} \right) \quad (15)$$

In Anwesenheit eines Substrates, muss das Gleichgewicht (14)a auf die Seite des Monomers verschoben werden, damit die Kavität frei für die Komplexierung eines Substrates vorliegt. Demzufolge stehen die Prozesse der Eigenassoziation und der Komplexbildung in Konkurrenz zueinander. Die mathematische Berücksichtigung der Selbstassoziation von Rezeptoren bei der Bestimmung der Assoziationskonstanten durch nichtlineare Regression hat sich allerdings als sehr kompliziert herausgestellt.<sup>[142]</sup>

Die Assoziationskonstante  $K_a$  ist definiert durch Gleichung (2). Weiterhin gilt Gleichung (16):

$$K_a = \frac{[\text{RS}]}{[\text{R}] \cdot [\text{S}]} \quad (2)$$

$$[\text{S}] = [\text{S}]_0 - [\text{RS}] \quad (16)$$

Kombination von Gleichung (2) und (16) liefert Gleichung (17).

$$K_a = \frac{[\text{RS}]}{[\text{R}] \cdot ([\text{S}]_0 - [\text{RS}])} \quad (17)$$

Die Assoziationskonstante der Dimerisierung  $K_{\text{dim}}$  ist definiert durch:

$$K_{\text{dim}} = \frac{[\text{RR}]}{[\text{R}]^2} \Leftrightarrow [\text{RR}] = K_{\text{dim}} \cdot [\text{R}]^2 \quad (18)$$

Es gilt außerdem:

$$[\text{R}] = [\text{R}]_0 - [\text{RS}] - 2 \cdot [\text{RR}] \quad (19)$$

Kombination von Gleichung (18) mit Gleichung (19) liefert:

$$\begin{aligned}
[R] &= [R]_0 - [RS] - 2 \cdot K_{\text{dim}} \cdot [R]^2 \\
\Leftrightarrow 2 \cdot K_{\text{dim}} \cdot [R]^2 + [R] + [RS] - [R]_0 &= 0 \\
\Leftrightarrow [R]^2 + \frac{[R]}{2 \cdot K_{\text{dim}}} + \frac{[RS] - [R]_0}{2 \cdot K_{\text{dim}}} &= 0
\end{aligned} \tag{20}$$

Die quadratische Gleichung liefert die folgenden Lösungen,  $[R]_1$  und  $[R]_2$ .

$$[R]_1 = -\frac{1}{4 \cdot K_{\text{dim}}} + \sqrt{\left(\frac{1}{4 \cdot K_{\text{dim}}}\right)^2 - \frac{[RS] - [R]_0}{2 \cdot K_{\text{dim}}}} \tag{21}$$

$$[R]_2 = -\frac{1}{4 \cdot K_{\text{dim}}} - \sqrt{\left(\frac{1}{4 \cdot K_{\text{dim}}}\right)^2 - \frac{[RS] - [R]_0}{2 \cdot K_{\text{dim}}}} \tag{22}$$

Da eine Konzentration positiv sein muss, kommt nur  $[R]_1$  als mögliche Lösung in Betracht.

Kombination der Gleichungen (17) und (20) liefert Gleichung (23), die sowohl die Assoziationskonstante der Komplexbildung  $K_a$  als auch die der Dimerisierung  $K_{\text{dim}}$  berücksichtigt.

$$\frac{[RS]}{K_a \cdot ([S]_0 - [RS])} = -\frac{1}{4 \cdot K_{\text{dim}}} + \sqrt{\left(\frac{1}{4 \cdot K_{\text{dim}}}\right)^2 - \frac{[RS] - [R]_0}{2 \cdot K_{\text{dim}}}} \tag{23}$$

Diese Gleichung lässt sich nicht unter allen Konzentrationsbedingungen lösen und entspricht der „Normalform“:  $x^3 + r \cdot x^2 + s \cdot x + t = 0$

Mit:

$$x = [RS]$$

$$r = \left( \frac{2 \cdot K_{\text{dim}}}{K_a^2} - \frac{1}{K_a} - 2 \cdot [S]_0 - [R]_0 \right)$$

$$s = \left( \frac{[S]_0}{K_a} + [S]_0^2 + 2 \cdot [R]_0 \cdot [S]_0 \right)$$

$$t = -[R]_0 \cdot [S]_0^2$$

Substitution in die „Normalform“ liefert die reduzierte Form:

$$y^3 + p \cdot y + q = 0 \quad (24)$$

Mit:

$$x = y - \frac{r}{3} \quad p = s - \frac{r^2}{3} \quad q = \frac{2 \cdot r^3}{27} - \frac{r \cdot s}{3} + t \quad (25)$$

Es gilt die „Cardanische Formel“:

$$Y_1 = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}} \quad (26)$$

Unter der Bedingung, dass:  $\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27} \geq 0$

$$\Rightarrow x = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}} - \frac{r}{3} \quad (27)$$

Ist die Bedingung

$$\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27} \geq 0$$

nicht erfüllt, dann kann die Cardanische Formel nicht angewendet werden. Dies kann unter bestimmten Konzentrationsbedingungen geschehen. In diesem Fall tritt der „Casus irreducibilis“ in Kraft.

Da die Eigenassoziationskonstante  $K_{\text{dim}}$  der Klammer **19b** relativ klein ist, werden die Rezeptoreigenschaften dieser Klammer dadurch nicht wesentlich beeinträchtigt.

Die Ergebnisse der  $^1\text{H}$ -NMR-Titrationen sind in Tabelle 2.3-Tabelle 2.4 zusammengefasst. In Kapitel 4.4.1 werden die experimentellen Daten zu den einzelnen  $^1\text{H}$ -NMR-Titrationen ausführlich beschrieben.

**Tabelle 2.3:** Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $M^{-1}$ ], komplex-induzierte  $^1H$ -NMR-Sättigungsverschiebungen der Substratprotonen  $\Delta\delta_{\max}$  [ppm] und Gibbs-Assoziationsenthalpien  $\Delta G$  [kcal/mol] der Rezeptor-Substrat-Komplexe der Benzo- $[k]$ -fluoranthren-Klammer **19b** in  $CDCl_3$  bei 25 °C.

Substrat	$K_a$ [M <sup>-1</sup> ]	Rezeptor <b>19b</b> (R = OAc)		$\Delta G$
		$\Delta\delta_{\text{max}}$ [ppm]		
TCNB ( <b>69</b> )	918 ± 37	3.84		-4.02
TCNQ ( <b>70</b> )	584 ± 20	2.67		-3.76
KS ( <b>71</b> )	475 ± 10	1.85 (H <sub>a</sub> )	1.71 (H <sub>d</sub> )	-3.63
		2.13 (H <sub>b</sub> )	0.89 (H <sub>e</sub> )	
		2.04 (H <sub>c</sub> )		
DCNA ( <b>73</b> )	74 ± 8	1.87 (H <sub>a</sub> )	2.06 (H <sub>b</sub> )	-2.54
AON ( <b>74</b> )	44 ± 10	0.23 (H <sub>a</sub> )	0.49 (H <sub>b</sub> )	-2.23
FLN ( <b>77</b> )	k. K.	-		-
NFLN ( <b>79</b> )	48 ± 3	1.41 (H <sub>a</sub> )	1.79 (H <sub>c</sub> )	-2.28
		1.39 (H <sub>b</sub> )	1.27 (H <sub>f</sub> )	
		1.88 (H <sub>c</sub> )	1.70 (H <sub>g</sub> )	
		1.03 (H <sub>d</sub> )		
DNFLN ( <b>80</b> )	376 ± 15	1.88 (H <sub>a</sub> )		-3.50
		1.56 (H <sub>b</sub> )		
		2.84 (H <sub>c</sub> )		
TNF ( <b>8</b> )	>21500 ± 6216	1.61 (H <sub>a</sub> )	n.d. (H <sub>d</sub> )	< -5.88
		n.d. (H <sub>b</sub> )	1.93 (H <sub>e</sub> )	
		2.07 (H <sub>c</sub> )		
TAPA ( <b>81</b> )	199 ± 25	n.d. (H <sub>a</sub> )	1.65 (H <sub>e</sub> )	-3.12
		1.90 (H <sub>b</sub> )	0.90 (H <sub>f</sub> )	
		1.80 (H <sub>c</sub> )	1.45 (H <sub>g</sub> )	
		2.15 (H <sub>d</sub> )		

Die Assoziationskonstante des Komplexes **8@19b** konnte mittels  $^1H$ -NMR-Titration nicht genau bestimmt werden. Bei den in der  $^1H$ -NMR-Titration verwendeten Konzentrationen befanden sich die  $\Delta\delta$ -Werte des Gastes nahezu ausschliesslich in dem Sättigungsbereich. Dadurch führte die Anpassung der Wertepaare an Gleichung (8) zu einem erheblichen Fehler. Der Wert konnte nur auf  $>21500 M^{-1}$  geschätzt werden.

**Tabelle 2.4:** Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $M^{-1}$ ], komplex-induzierte  $^1H$ -NMR-Sättigungsverschiebungen der Substratprotonen  $\Delta\delta_{\max}$  [ppm] und Gibbs-Assoziationsenthalpien  $\Delta G$  [kcal/mol] der Rezeptor-Substrat-Komplexe der Benzo- $[k]$ -fluoranthren-Klammer **19d** in  $CDCl_3$  bei 25 °C.

Rezeptor <b>19d</b> (R = OMe)				
Substrat	$K_a$ [M <sup>-1</sup> ]	$\Delta\delta_{\text{max}}$ [ppm]		$\Delta G$
TCNB ( <b>69</b> )	436 ± 44 (R <sub>2</sub> S)	2.38		-3.58
	157 ± 16 (RS)	3.49		-2.98
TCNQ ( <b>70</b> )	229 ± 23 (R <sub>2</sub> S)	2.76		-3.20
	117 ± 12 (RS)	2.88		-2.81
KS ( <b>71</b> )	50 ± 4	3.75 (H <sub>a</sub> )	1.36 (H <sub>d</sub> )	-2.31
		3.43 (H <sub>b</sub> )	0.80 (H <sub>e</sub> )	
		1.65 (H <sub>c</sub> )		
DCNA ( <b>73</b> )	32 ± 2	0.94 (H <sub>a</sub> )	0.92 (H <sub>b</sub> )	-2.04
AON ( <b>74</b> )	k. K.	-		-
FLN ( <b>77</b> )	k. K.	-		-
NFLN ( <b>79</b> )	9 ± 5	1.56 (H <sub>a</sub> )	1.65 (H <sub>e</sub> )	-1.30
		1.86 (H <sub>b</sub> )	1.34 (H <sub>f</sub> )	
		2.49 (H <sub>c</sub> )	1.88 (H <sub>g</sub> )	
		2.02 (H <sub>d</sub> )		
DNFLN ( <b>80</b> )	26 ± 1	1.78 (H <sub>a</sub> )		-1.92
		1.60 (H <sub>b</sub> )		
		2.96 (H <sub>c</sub> )		
TNF ( <b>8</b> )	6944 ± 777	1.50 (H <sub>a</sub> )	1.86 (H <sub>d</sub> )	-5.22
		n.d. (H <sub>b</sub> )	n.d. (H <sub>e</sub> )	
		2.14 (H <sub>c</sub> )		
TAPA ( <b>81</b> )	203 ± 18	n.d. (H <sub>a</sub> )	1.31(H <sub>e</sub> )	-3.87
		1.38 (H <sub>b</sub> )	0.17 (H <sub>f</sub> )	
		1.39 (H <sub>c</sub> )	0.48 (H <sub>g</sub> )	
		1.35 (H <sub>d</sub> )		

### 2.1.6.2 Bestimmung von Assoziationskonstanten durch Fest-Flüssig-Extraktion

Die Assoziationskonstanten von Substraten, die in dem verwendeten Lösungsmittel sehr schlecht löslich sind, lassen sich mittels  $^1\text{H}$ -NMR Titrationsen nicht bestimmen. Erhöht sich die Löslichkeit des Substrates in Anwesenheit des Rezeptors signifikant, so besteht in der Fest-Flüssig-Extraktionstechnik eine gute Alternative.<sup>[143]</sup>

Kennt man die Sättigungskonzentration  $[\text{S}]_{\text{sat}}$  eines Substratmoleküls in einem bestimmten Lösungsmittel, kann man anhand von Gleichung (28), die aus Gleichung (2) erhalten wird, die Assoziationskonstante  $K_a$  mit Hilfe der bekannten Ausgangskonzentration des Rezeptors  $[\text{R}]_0$  berechnen, indem man die Gesamtkonzentration des Substrates  $[\text{S}]_0$  bestimmt.

$$K_a = \frac{[\text{RS}]}{[\text{R}] \cdot [\text{S}]} \quad (2)$$

$$[\text{S}]_{\text{sat}} = [\text{S}]$$

$$K_a = \frac{([\text{S}]_0 - [\text{S}]_{\text{sat}})}{([\text{R}]_0 - [\text{S}]_0 + [\text{S}]_{\text{sat}})[\text{S}]_{\text{sat}}} \quad [\text{R}]_0 = [\text{R}] + [\text{RS}] \quad (28)$$

$$[\text{S}]_0 = [\text{S}] + [\text{RS}]$$

$[\text{S}]_{\text{sat}}$  = Sättigungskonzentration des Substrates in reinem Lösungsmittel

$[\text{R}]_0$  = Gesamtkonzentration des Rezeptors

$[\text{S}]_0$  = Gesamtkonzentration des Substrates

Am Beispiel der Komplexbildung der in Chloroform- $d_1$  wenig löslichen Gastmoleküle Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäureanhydrid DANHYD **72**, 1,8-Dinitro-9,10-anthrachinon 1,8-DNAON **75** und 1,5-Dinitro-9,10-anthrachinon 1,5-DNAON **76** mit der Diacetoxy-substituierten Benzo- $[k]$ -fluoranthren-Klammer **19b** wird die Methode beschrieben. Die Sättigungskonzentration  $[\text{S}]_{\text{sat}}$  von DANHYD **72** in  $\text{CDCl}_3$  wurde mit Hilfe der quantitativen UV/VIS-Absorptionsspektroskopie bestimmt. Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz (Gleichung (29)) ist die Extinktion proportional der Konzentration:

$$E = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (29)$$

E = Extinktion

$I_0$  = Intensität des einfallenden Lichts

I = Intensität des austretenden Lichts

$\varepsilon$  = molarer Extinktionskoeffizient

c = Konzentration des absorbierenden Stoffes

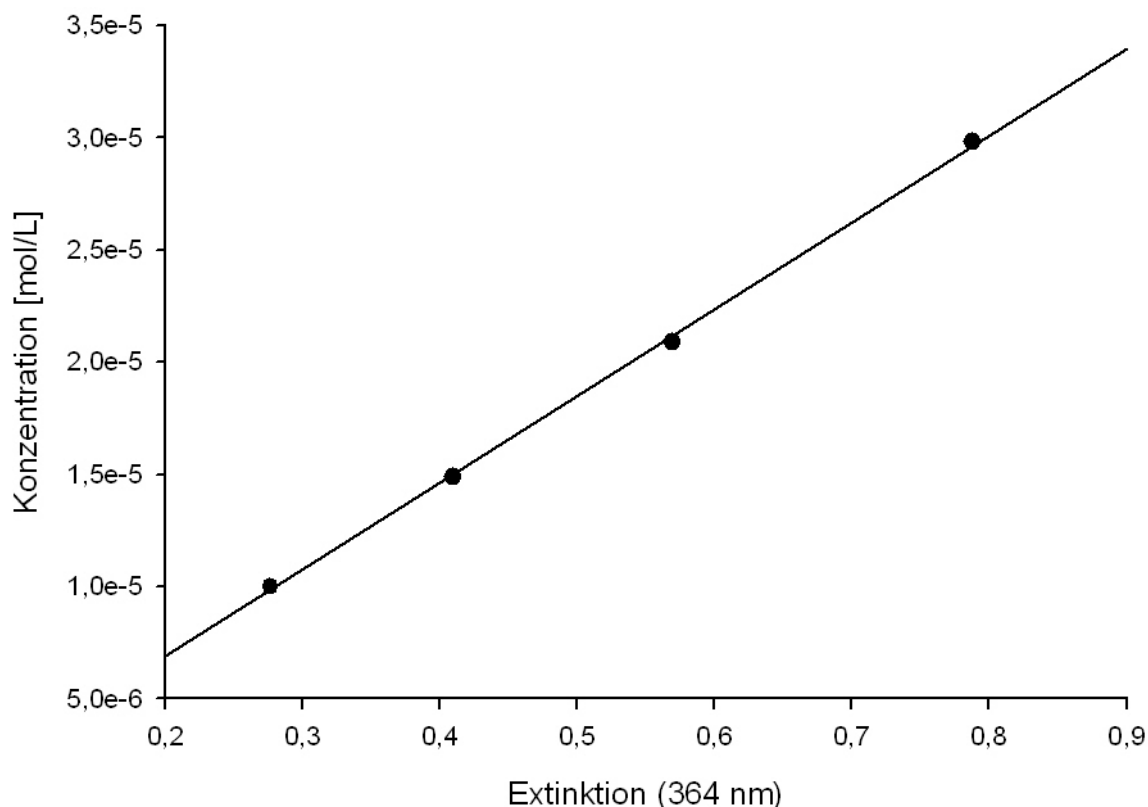
d = Schichtdicke

Zu diesem Zweck wurde zunächst der molare Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  durch Messung der Extinktion bei einer Wellenlänge ( $\lambda = 364 \text{ nm}$ ) von vier Lösungen verschiedener Konzentration von **72** in Acetonitril ermittelt. In diesem Lösungsmittel ist die Löslichkeit des Substrats wesentlich größer als in  $\text{CHCl}_3$ .

**Tabelle 2.5:** Konzentrationen (c) und gemessene Extinktionen (E) bei 364 nm für Gast **72** in Acetonitril.

Konzentration [mol/L]	Extinktion
$2.98 \cdot 10^{-5}$	0.7881
$2.09 \cdot 10^{-5}$	0.5692
$1.49 \cdot 10^{-5}$	0.4092
$1.00 \cdot 10^{-5}$	0.2764

In Abbildung 2.49 sind die gemessenen Extinktionen (E) gegen die Konzentrationen (c) aufgetragen:



**Abbildung 2.49:** Die gemessenen Extinktionen (E) werden gegen die Konzentrationen (c) aufgetragen.

Durch lineare Regression der erhaltenen Daten konnte folgende Geradengleichung ermittelt werden:

$$c = 3.869 \cdot 10^{-5} E - 8.585 \cdot 10^{-7} \quad (30)$$

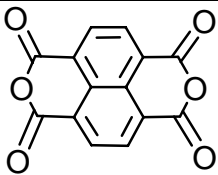
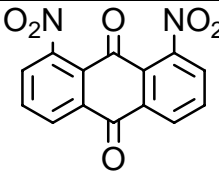
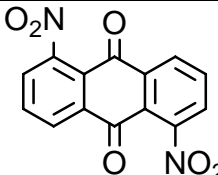
Hieraus ergibt sich ein  $\lg(\epsilon_{364\text{nm}})$  von 4.42.

Nachfolgend wurden 10 mL einer gesättigten Lösung von **72** in  $\text{CDCl}_3$  durch 10 minütiges Behandeln im Ultraschallbad hergestellt, durch Filtration vom unlöslichen Rückstand abgetrennt und ein Aliquot von 3 mL am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der zurückbleibende Feststoff wurde in 10 mL Acetonitril erneut gelöst und ein UV/VIS-Absorptionsspektrum aufgenommen. Aus der gemessenen Extinktion von  $E = 0.579$  bei der Wellenlänge  $\lambda = 364 \text{ nm}$  konnte mit Hilfe der Gleichung (30) die Konzentration von **72** in Acetonitril berechnet werden ( $2.15 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ), die einer Sättigungskonzentration  $[S]_{\text{sat}}$  von **72** in  $\text{CDCl}_3$  von  $7.18 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  entspricht. Die Sättigungskonzentrationen  $[S]_{\text{sat}}$  von 1,8-DNAON **75** und 1,5-DNAON **76** in  $\text{CDCl}_3$  wurden mit Hilfe der quantitativen  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse bestimmt. Dafür wurde in einem NMR-Röhrchen eine gesättigte Lösung von **75** bzw. **76** in



0.7 mL  $\text{CDCl}_3$  durch 10 minütiges Behandeln im Ultraschallbad hergestellt. Zu jeder Lösung wurde eine kleine, definierte Menge Cyclohexan (2  $\mu\text{L}$ ) zugegeben und anschließend ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beider Lösungen aufgenommen. Durch Integration der Substrat- und Cyclohexan-Signale konnte die Konzentration von **75** bzw. **76** in  $\text{CDCl}_3$  berechnet werden und somit die Löslichkeit in diesem Lösungsmittel ermittelt. Alle Löslichkeits-Werte sind in Tabelle 2.6 zusammengefasst.

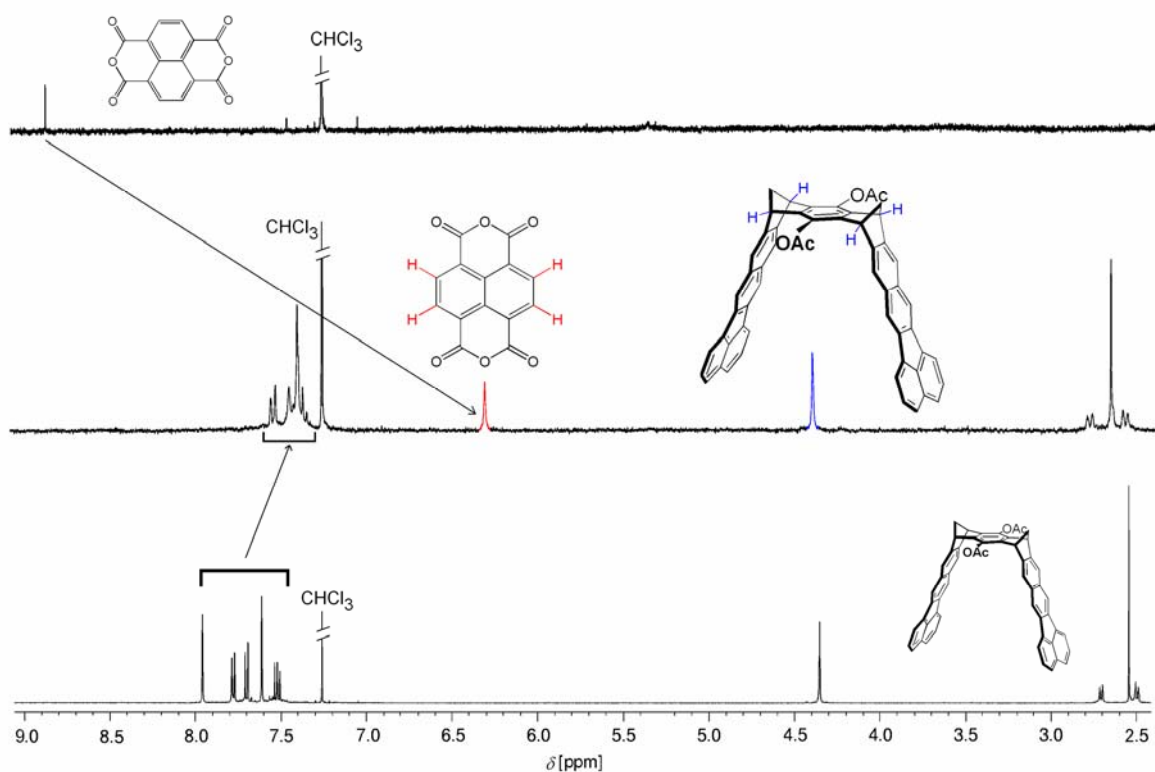
**Tabelle 2.6:** Löslichkeit der Gäste in Chloroform bei 25 °C in mol/L.

			
	DANHYD ( <b>72</b> )	1,8-DNAON ( <b>75</b> )	1,5-DNAON ( <b>76</b> )
$[\text{S}]_{\text{sat}}$	$7.18 \cdot 10^{-5}$ <sup>a)</sup>	$1.03 \cdot 10^{-3}$ <sup>b)</sup>	$1.65 \cdot 10^{-4}$ <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> UV/Vis-spektroskopisch, <sup>b)</sup>  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch bestimmt.

Die Durchführung einer Fest-Flüssig-Extraktion wird am Beispiel von DANHYD **72** mit **19b** in  $\text{CDCl}_3$  beschrieben.

Zunächst wurde eine Lösung von 1.6 mg ( $2.23 \cdot 10^{-3}$  mmol) der molekularen Klammer **19b** in 1 mL  $\text{CDCl}_3$  ( $[\text{R}]_0 = 2.23 \cdot 10^{-3}$  M) mit einem Überschuß von **72** (1 mg,  $3.73 \cdot 10^{-3}$  mmol) versetzt und 10 min im Ultraschallbad behandelt. Danach wurde der unlösliche Rückstand **72** abfiltriert und anschließend wurde ein 500 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 2.50, mitte).



**Abbildung 2.50:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **72** (oben), von dem Gemisch aus **19b** und **72** (mitte) und der Klammer **19b** (unten) bei 25 °C in  $\text{CDCl}_3$ .

Durch Integration des stark hochfeldverschobenen Substratsignals ( $\delta_{\text{obs}}(\text{H}) = 6.30 \text{ ppm}$ ,  $\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}) = 2.60 \text{ ppm}$ ) konnte die Konzentration  $[\text{S}]_0$  zu  $1.67 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  bestimmt werden. Nach Gleichung (28) ergibt sich hieraus eine Assoziationskonstante  $K_a$  von  $35400 \text{ M}^{-1}$  (Tabelle 2.7).

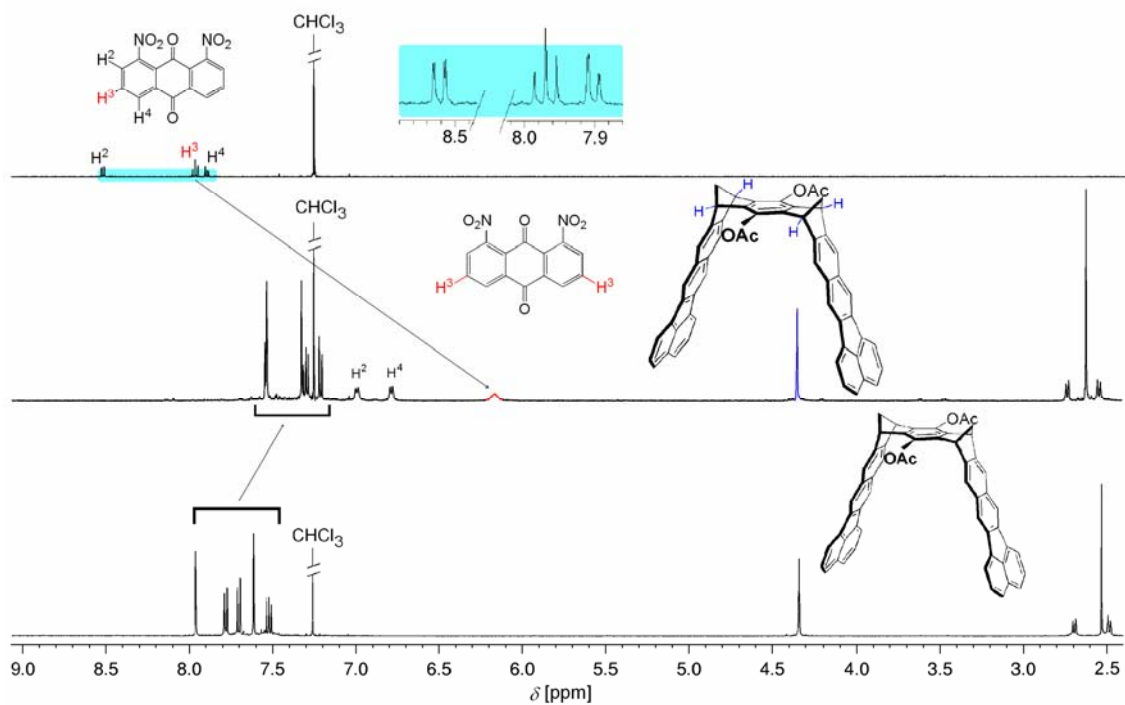
Durch Umformung der Gleichung (7) erhält man Gleichung (31). Damit kann man die  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Werte ermitteln.

$$\Delta\delta_{\text{max}} = \frac{\Delta\delta_{\text{obs}} \cdot [\text{S}]_0}{[\text{RS}]} \quad (31)$$

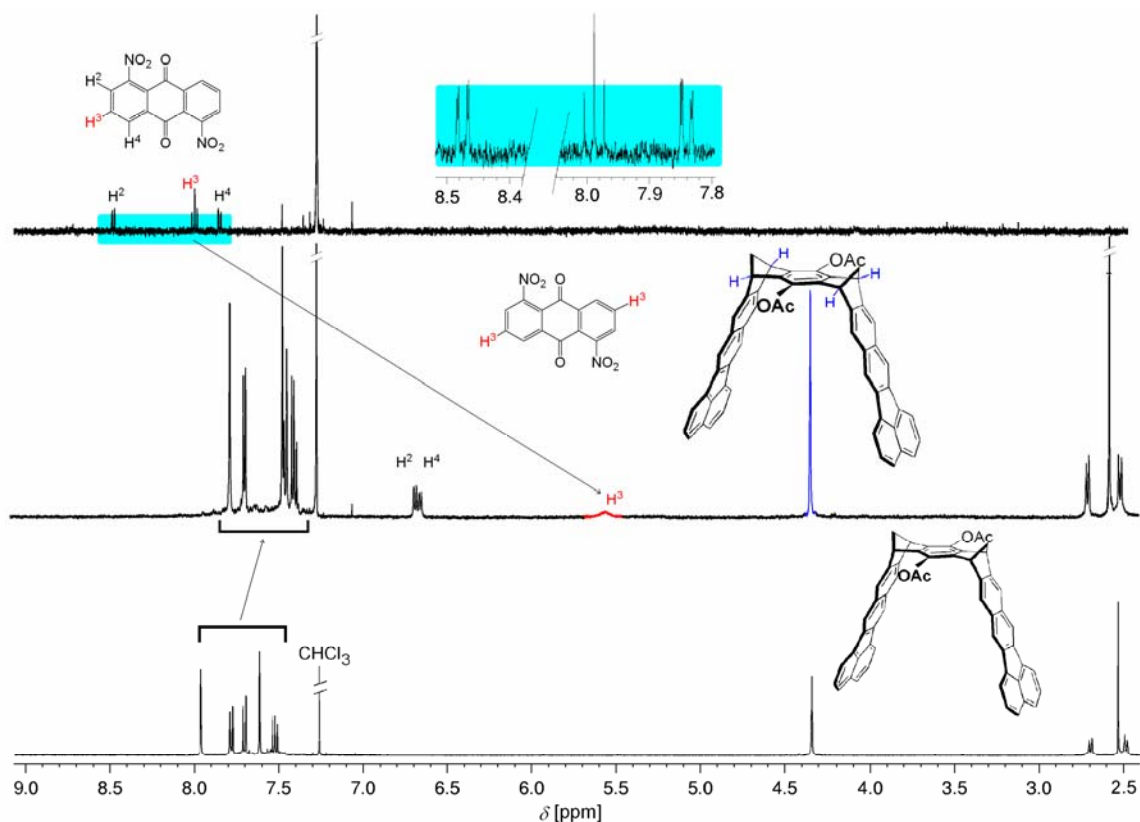
Die Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}}$  des Substrat-Protons beträgt 2.72 ppm und entspricht, aufgrund der beobachteten Komplexstabilität, der im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 2.50, mitte) beobachteten Hochfeldverschiebung  $\Delta\delta_{\text{obs}}$  beinahe.

Entsprechende Experimente mit den Substraten 1,8-DNAON **75** und 1,5-DNAON **76** in  $\text{CDCl}_3$  ermöglichten die Ermittlung der Assoziationskonstanten zwischen diesen Substraten

und den Klammern **19b** und **19d**. Spektren dieser Versuche sind in Abbildung 2.51 und Abbildung 2.52 dargestellt.



**Abbildung 2.51:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **75** (oben), von dem Gemisch aus **19b** und **75** (mitte) und der Klammer **19b** (unten) bei 25 °C in  $\text{CDCl}_3$ .



**Abbildung 2.52:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **76** (oben), von dem Gemisch aus **19b** und **76** (mitte) und der Klammer **19b** (unten) bei 25 °C in  $\text{CDCl}_3$ .

Die Ergebnisse dieser Versuche und die damit ermittelten Assoziationskonstanten  $K_a$  sind in Tabelle 2.7 zusammengefasst.

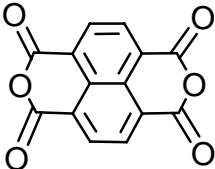
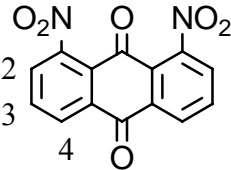
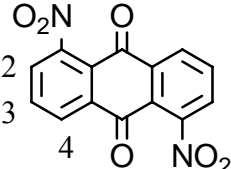
**Tabelle 2.7:** Gesamtkonzentration des Rezeptors  $[\text{R}]_0$ , Gesamtkonzentration des Substrates  $[\text{S}]_0$  und Assoziationskonstanten  $K_a$  aus den Fest-Flüssig-Extraktionsexperimenten.

	<b>19b</b>			<b>19d</b>		
	$[\text{R}]_0$ [mol/L]	$[\text{S}]_0^{\text{a)}$ [mol/L]	$K_a^{\text{b)}$ [ $\text{M}^{-1}$ ]	$[\text{R}]_0$ [mol/L]	$[\text{S}]_0^{\text{a)}$ [mol/L]	$K_a^{\text{b)}$ [ $\text{M}^{-1}$ ]
DANHYPD ( <b>72</b> )	$2.23 \cdot 10^{-3}$	$1.67 \cdot 10^{-3}$	35400	$2.24 \cdot 10^{-3}$	$1.12 \cdot 10^{-3}$	12000
1,8-DNAON ( <b>75</b> )	$3.20 \cdot 10^{-3}$	$3.68 \cdot 10^{-3}$	4673	$3.63 \cdot 10^{-3}$	$3.60 \cdot 10^{-3}$	2347
1,5-DNAON ( <b>76</b> )	$3.53 \cdot 10^{-3}$	$1.77 \cdot 10^{-3}$	5024	$3.99 \cdot 10^{-3}$	$1.40 \cdot 10^{-3}$	2706

<sup>a)</sup> Durch Integration der hochfeldverschobenen Gastsignale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Gemisches; <sup>b)</sup> Berechnet nach Gleichung (28)

Nach Gleichung (31) können alle  $\Delta\delta_{\max}$ -Werte ermittelt werden.

**Tabelle 2.8:**  $\Delta\delta_{\text{obs}}$ - und  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Werte ermittelt aus den Fest-Flüssig-Extraktionsexperimenten nach Gleichung (31).

	<b>19b</b>		<b>19d</b>	
	$\Delta\delta_{\text{obs}}$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{max}}$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{max}}$ [ppm]
 <b>(72)</b>	2.60	2.72	2.55	2.72
 <b>(75)</b>	1.50(H-2) 1.79(H-3) 1.11(H-4)	2.09(H-2) 2.49(H-3) 1.54(H-4)	0.88(H-2) 1.10(H-3) 0.62(H-4)	1.23(H-2) 1.54(H-3) 0.87(H-4)
 <b>(76)</b>	1.79(H-2) 2.43(H-3) 1.19(H-4)	1.97(H-2) 2.67(H-3) 1.31(H-4)	1.34(H-2) 1.49(H-3) 0.77(H-4)	1.51(H-2) 1.68(H-3) 0.87(H-4)

### 2.1.6.3 Bestimmung von Assoziationskonstanten durch Fluoreszenztitration

Eine weitere Methode zur Bestimmung von Assoziationskonstanten  $K_a$  besteht in der Fluoreszenztitration. Vorteil dieser Methode ist deren Empfindlichkeit, die das Arbeiten mit sehr niedrigen Konzentrationen ermöglicht und einen sehr kleinen Substanzaufwand zur Folge hat. Aus dieser Methode wird allerdings keine Information über die Position des Substrates in der Rezeptorkavität gewonnen. Deswegen ist diese Methode im Nachteil gegenüber den  $^1\text{H}$ -NMR-Titrationsen. Weitere Einzelheiten zur Fluoreszenz der Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammern werden in Kapitel 2.1.6.3.1 angegeben.

Bei einer Fluoreszenztitration wird die Fluoreszenzintensität des Rezeptors in Abhängigkeit von den schrittweise erhöhten Gesamtkonzentration des Substrates beobachtet. Die Substratmenge und die Rezeptorkonzentration  $[\text{R}]_0$ , die während des gesamten Experimentes konstant bleibt, werden so gewählt, dass zum Ende der Titration ein fünfzehn- bis zwanzigfacher Überschuss an Substrat vorliegt. Am Anfang der Titration wird eine Stammlösung des Rezeptors angesetzt. Mit 0.4 mL dieser Lösung wird das gesamte Substrat gelöst. Weitere 700  $\mu\text{L}$  von der Rezeptorlösung werden in eine rührbare Rundküvette überführt und ein Fluoreszenzspektrum bei einer definierten Anregungswellenlänge aufgenommen. Registriert wird die Änderung der Emissionsintensität bei einer definierten Wellenlänge. Im weiteren Verlauf des Experiments werden zu der Lösung, die sich in der Küvette befindet, mit Hilfe einer Mikroliterspritze sukzessive definierte Volumina der Substratlösung hinzugegeben. In der Küvette befindet sich ein Magnetrührstäbchen, das die homogene Konzentration der Lösung gewährleistet. Nach jeder Zugabe wird jeweils bei derselben Temperatur (298 K) ein weiteres Spektrum aufgenommen und die Emissionsintensität bei der definierten Wellenlänge registriert.

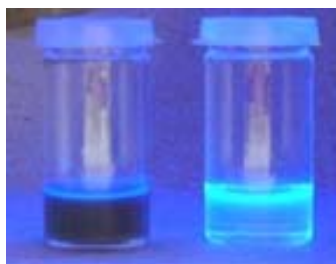
Zur Bestimmung der Assoziationskonstanten  $K_a$  werden die erhaltenen Wertepaare,  $\Delta I_{\text{obs}}$  und das Verhältnis von Substrat:Rezeptor-Konzentration  $[\text{S}]_0/[\text{R}]_0$ , durch iterative Methoden an die Bindungsisotherme (Gleichung (32)) angepasst.

$$I = I_0 + \frac{\Delta I}{[\text{S}]_0} \left( \frac{1}{2} \left( [\text{R}]_0 + [\text{S}]_0 + \frac{1}{K_a} \right) - \sqrt{\frac{1}{4} \cdot \left( [\text{R}]_0 + [\text{S}]_0 + \frac{1}{K_a} \right)^2 - [\text{R}]_0 \cdot [\text{S}]_0} \right) \quad (32)$$

Die Ergebnisse der einzelnen Fluoreszenztitrationsen werden in Kapitel 2.1.6.3.1 ausführlich diskutiert und die experimentellen Daten sind in Kapitel 4.4.2 angegeben.

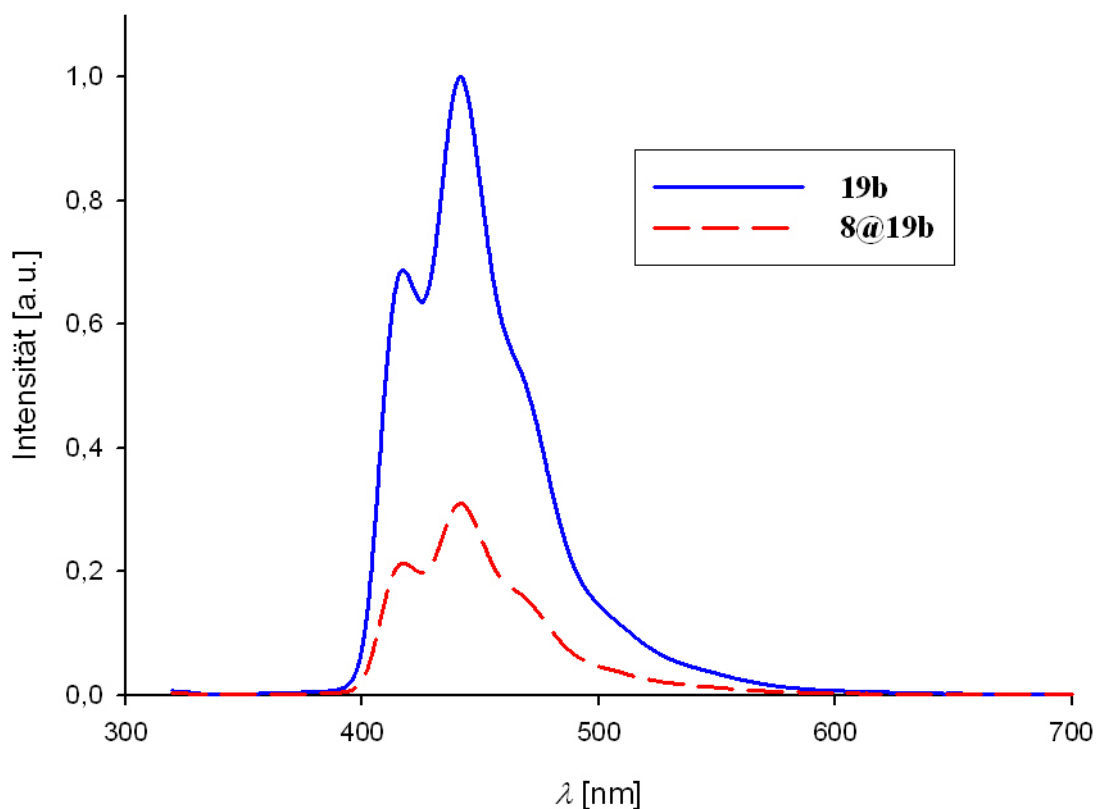
### 2.1.6.3.1 Fluoreszenzspektroskopische Eigenschaften der Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammern und ihre TNF-Komplexe

Die ausgedehnten Seitenwände der Klammern zeigen eine intensive Fluoreszenz, die sich bei der Bildung stabiler Komplexe ändern sollte. Die UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften der grünen Lösung eines Gemisches von **19b** und TNF **8** werden in Kapitel 2.1.6.4 diskutiert. Unter UV-Licht (254 nm bzw. 366 nm) erkennt man zusätzlich, dass die Fluoreszenz der reinen Klammerlösung viel intensiver ist als die des Gemisches (Abbildung 2.53).



**Abbildung 2.53:** Lösungen der Klammer **19b** in Chloroform (rechts) und eines Gemisches von **19b** und TNF **8** (links) unter UV-Licht (254 nm).

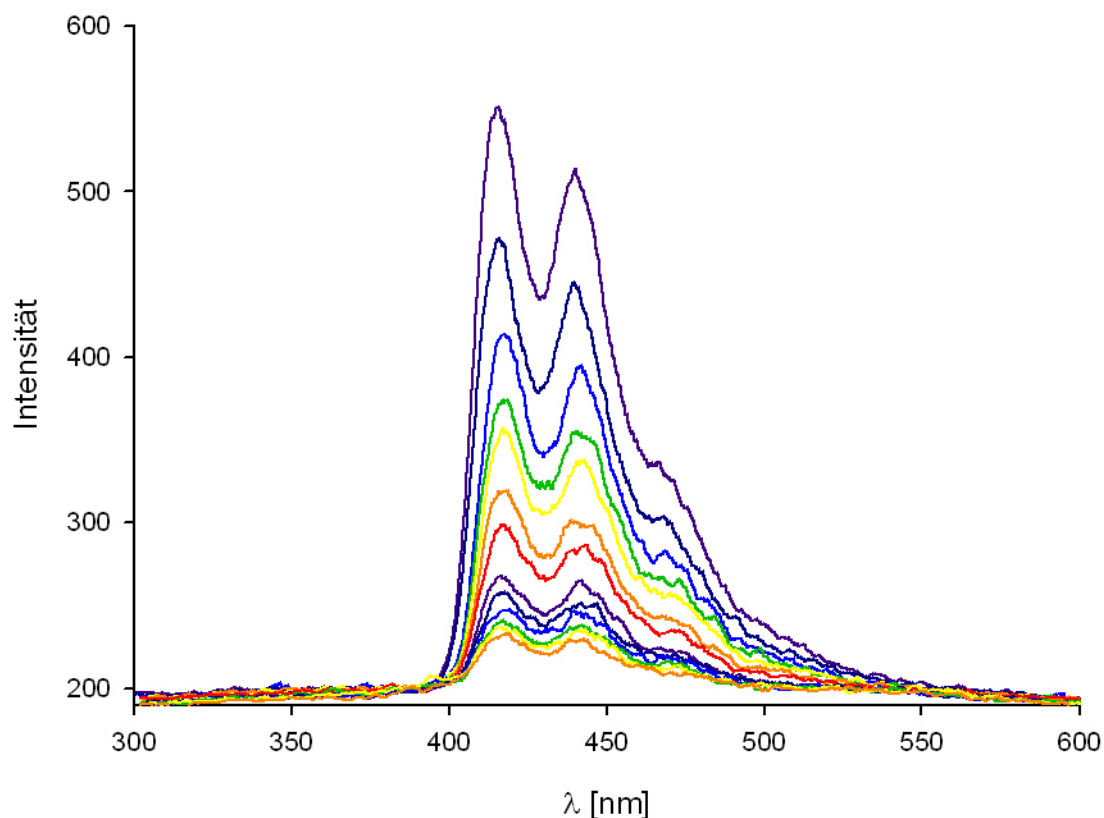
Damit haben wir ein Indiz dafür, dass die Fluoreszenz zum Teil gelöscht wird. Mit dem Fluoreszenzspektrum des (1:1)-Gemisches von **19b** und TNF **8** wird diese Vermutung bestätigt. Die intensive Fluoreszenzbande der reinen Klammerlösung wird in dem Gemisch zu einem Drittel abgeschwächt (Abbildung 2.54). Offensichtlich zeigt der Wirt-Gast-Komplex **8@19b**, der sich bei Mischung der beiden Komponenten bildet, keine bzw. nur eine geringere Fluoreszenz als die reine Klammer **19b**. Damit sollte es möglich sein, die noch unbekannte Bindungskonstante  $K_a$  für die Komplexbildung zwischen TNF **8** und Klammer **19b** mit Hilfe einer Fluoreszenztitration zu bestimmen.



**Abbildung 2.54:** Fluoreszenzspektren von **19b** ( $[\mathbf{19b}] = 9.9 \cdot 10^{-7}$  M) und einer Mischung von **19b** und **8** ( $[\mathbf{19b}] = 9.9 \cdot 10^{-7}$  M,  $[\mathbf{8}] = 9.9 \cdot 10^{-7}$  M) bei 25 °C in Chloroform. Anregungswellenlänge = 315 nm.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Titration hat sich als ungeeignete Methode erwiesen, um die Assoziationskonstante des Komplexes **8@19b** zu bestimmen. Bei den in der  $^1\text{H}$ -NMR-Titration verwendeten Konzentrationen befanden sich die  $\Delta\delta$ -Werte des Gastes nahezu ausschliesslich in dem Sättigungsbereich. Dadurch führte die Anpassung der Wertepaare an Gleichung (8) zu einem erheblichen Fehler.



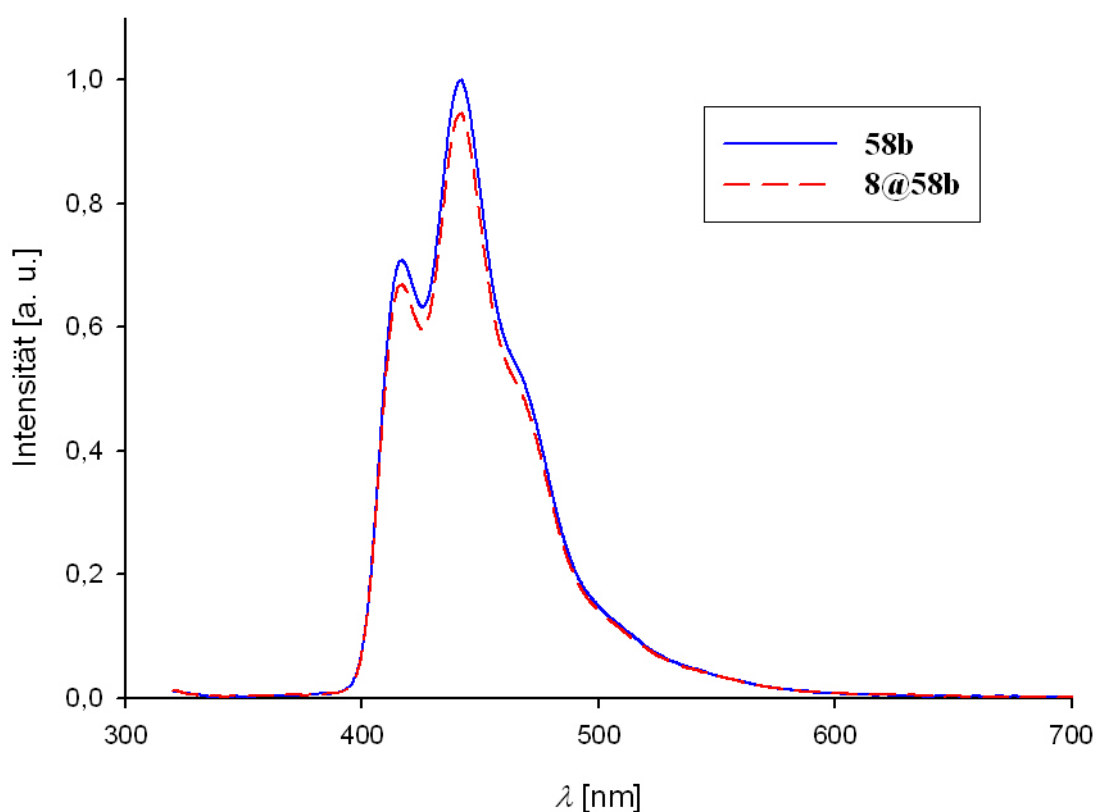


**Abbildung 2.55:** Gemessene Fluoreszenzintensitäten während der Titration einer Lösung von **19b** ( $[\mathbf{19b}] = 1.50 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ) mit TNF **8** ( $[\mathbf{8}] = 6.90 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ). Mit steigender Substratkonzentration nimmt die Intensität ab. Anregungswellenlänge = 315 nm.

In Abbildung 2.55 sind die Fluoreszenzspektren dargestellt, die während der Titration nach jeder Zugabe von TNF **8** bei konstanter Klammer-Konzentration ( $[\mathbf{19b}] = \text{konst.}$ ) aufgenommen wurden. Die Intensität der der Klammer **19b** zugeordneten Fluoreszenzbande nimmt mit steigender TNF-Konzentration nach und nach ab. Die experimentellen Daten und die entsprechende Titrationskurve sind in Kapitel 4.4.2 zu finden. Die hiermit ermittelte Assoziationskonstante beträgt  $K_a = 4.4 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ . Dieses System wurde unabhängig von uns auch von Prof. Dr. Paola Ceroni an der Universität von Bologna (Italien) im Rahmen einer Kooperation untersucht. Die Parameteranpassung der auch mittels Fluoreszenztitration erhaltenen Daten lieferte eine Assoziationskonstante von  $K_a = 2.8 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ . Zusätzlich wurde in Bologna die Zunahme der dem Komplex TNF@**19b** zugeordnete CT-Absorption bei 600 nm in Abhängigkeit von zugesetztem TNF **8** untersucht (vgl. Kapitel 2.1.6.4). Die Parameteranpassung durch nicht-lineare Regression lieferte in diesem Fall eine Assoziationskonstante von  $K_a = 3.9 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ . Die in Bologna erhaltenen  $K_a$ -Werte stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen der verwendeten Methoden mit dem in Essen mittels Fluoreszenztitration ermittelten Wert gut überein ( $K_a = 2.8$  bzw.  $3.9 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$  gegenüber

$K_a = 4.4 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ ). Bei dem Versuch, die Bindungskonstante  $K_a$  für die Komplexbildung zwischen TNF **8** und der dimethoxy-substituierten Klammer **19d** durch fluorimetrische Titration zu ermitteln, wurde beobachtet, dass der Komplex **8@19d** schon bei einem Verhältnis **8:19d** = 1:1.4 ausfällt, so dass hier die Titration nicht durchführbar war.

Schließlich haben wir festgestellt, dass die Zugabe von TNF keinen nennenswerten Einfluss auf die Fluoreszenz der Klammer **58b** hat, die nur eine Benzo-[*k*]-fluoranthren-Seitenwand und eine Naphthalin-Seitenwand besitzt. Das Fluoreszenzspektrum der reinen Klammer **58b** (Abbildung 2.56, durchgezogene Linie) weist die gleiche Form auf, wie das der Klammer **19b** und **19d**.



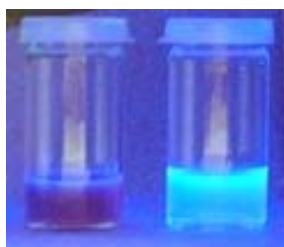
**Abbildung 2.56:** Fluoreszenzspektren von **58b** ( $[\mathbf{58b}] = 9.9 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ ) und einer Mischung von **58b** und **8** ( $[\mathbf{58b}] = 9.9 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ ,  $[\mathbf{8}] = 9.9 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ ) bei 25 °C in Chloroform. Anregungswellenlänge = 315 nm.

In diesem Fall wurde mittels der  $^1\text{H}$ -NMR-Titrationsmethode festgestellt, dass der Komplex **8@58b** viel instabiler ist als der Komplex **8@19b**, so dass sich unter den Bedingungen der Aufnahme der Fluoreszenz-Spektren (siehe Abbildung 2.56) die Konzentration zu  $[\mathbf{8@58b}] = 6.47 \cdot 10^{-10} \text{ μM}$ , neben  $[\mathbf{8}] = 9.9 \cdot 10^{-7} \text{ μM}$  und  $[\mathbf{58b}] = 9.9 \cdot 10^{-7} \text{ μM}$  berechnen lässt. Ein Einsatz dieser Klammer als Fluoreszenzsonde für TNF kann dadurch ausgeschlossen

werden. Dieses Ergebnis ist ein unabhängiger Beleg dafür, dass im Fall von **8** und **19b** tatsächlich die Wirt-Gast-Komplexbildung und nicht irgendeine andere Wechselwirkung zwischen dem TNF und dem Klammermolekül für die beobachtete Fluoreszenzlöschung verantwortlich ist.

Wie sich aus dem Fest-Flüssig Extraktion-Experiment herausstellte, bilden sowohl Klammer **19b** als auch **19d** stabile rote Komplexe mit dem Substrat DANHYD **72** (vgl. Kapitel 2.1.6.2). Obwohl **72** in Chloroform praktisch unlöslich ist, lässt sich die Stabilität des Komplexes **72@19b** mittels Fluoreszenztitration untersuchen. Dies ist auf folgende Gründe zurückzuführen. Zum einen ist es bei dieser Methode möglich mit viel kleineren Konzentrationen zu arbeiten, die unter der Sättigungskonzentration von **72** in Chloroform liegen. Zum anderen wird der Gast in einem solchen Experiment direkt in der Klammerlösung gelöst. Dadurch kommt es zur Komplexbildung und die Löslichkeit von **72** in diesem Lösungsmittel steigt. Während der Komplex mit der Diacetatklammer **72@19b** in Chloroform gut löslich ist, fällt der analoge Komplex **72@19d** nach kurzer Zeit aus. Demzufolge kann der letzte Komplex mit dieser Methode nicht untersucht werden.

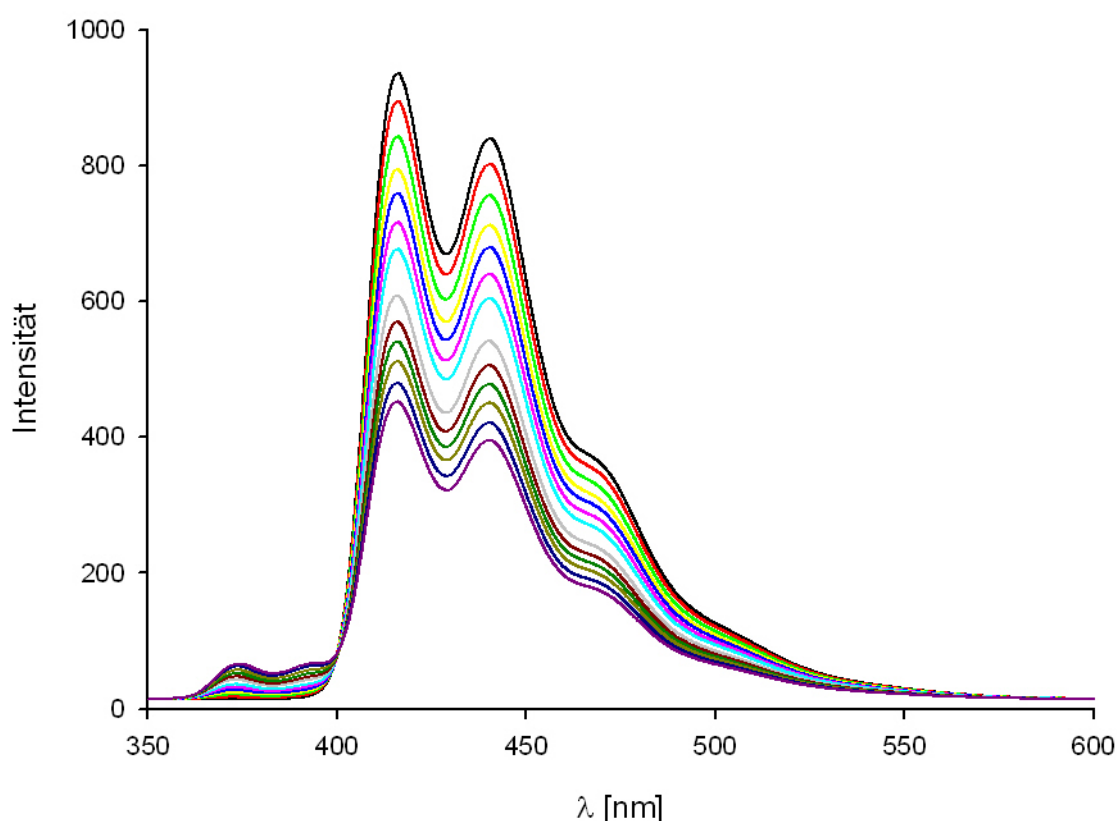
Ein erstes Indiz dafür, dass die Fluoreszenzintensität abklingt, wird bereits erhalten, wenn zwei Lösungen, eine mit der reinen Klammer und eine mit einem Gemisch aus Klammer **19b** und Substrat **72**, nebeneinander unter die UV-Licht Lampe gestellt werden. Wie in Abbildung 2.57 erkannt werden kann, fluoresziert die Lösung mit der reinen Klammerlösung viel intensiver.



**Abbildung 2.57:** Das Foto zeigt eine Lösung mit dem Gemisch aus DANHYD **72** und **19b** (links) und eine Lösung der reinen Klammer **19b** (rechts) unter schwarzem Licht.

In Abbildung 2.58 sind die Fluoreszenzspektren dargestellt, die während der Titration nach jeder Zugabe aufgenommen wurden. Die Intensität nimmt mit steigender Substratkonzentration nach und nach ab. Die experimentellen Daten und die entsprechende Titrationskurve sind in Kapitel 4.4.2 zu finden. Vergleicht man die Spektren in Abbildung 2.55 mit denen in Abbildung 2.58 sieht man schon, dass der Komplex mit dem Substrat **72**

nicht so stabil ist wie der mit TNF **8**, da die Fluoreszenzlöschung bei dem ersten nicht so stark ist. Obwohl die Assoziationskonstante  $K_a$ , die für Komplex **72@19b** mittels eines Fest-Flüssig-Extraktionsexperimentes ermittelt wurde, kleiner ist als die, die mittels Fluoreszenztitration gefunden wurde, liegen beide Werte in der gleichen Größenordnung ( $K_a = 35400 \text{ M}^{-1}$  gegenüber  $K_a = 65250 \text{ M}^{-1}$ ). Der Unterschied der Assoziationskonstanten kann auch darauf zurückgeführt werden, dass bei der Fluoreszenz-Titration und bei der Fest-Flüssig-Extraktion bei verschiedenen Konzentrationsbereichen gearbeitet wird. Die Konzentration würde keine Rolle spielen, wenn die Klammer **19b** nicht eine leichte Tendenz zur Dimerisierung zeigen würde. Die Bildung von Selbstaggregaten kann bei den in der Fluoreszenztitration verwendeten Konzentrationen vernachlässigt werden. Dadurch wird durch diese Methode nahezu die Konstante für den reinen Komplexbildungsvorgang ermittelt, während bei der  $^1\text{H}$ -NMR-Konzentration eine Gesamtassoziationskonstante gemessen wird, die beide Prozesse beinhaltet, den Komplexbildungsvorgang und die Eigenassoziation.



**Abbildung 2.58:** Gemessene Fluoreszenzintensitäten während der Titration einer Lösung von **19b** ( $[\mathbf{19b}] = 1.50 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ) mit DANHYD **72** ( $[\mathbf{72}] = 8.4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ). Mit steigender Substratkonzentration nimmt die Intensität ab.

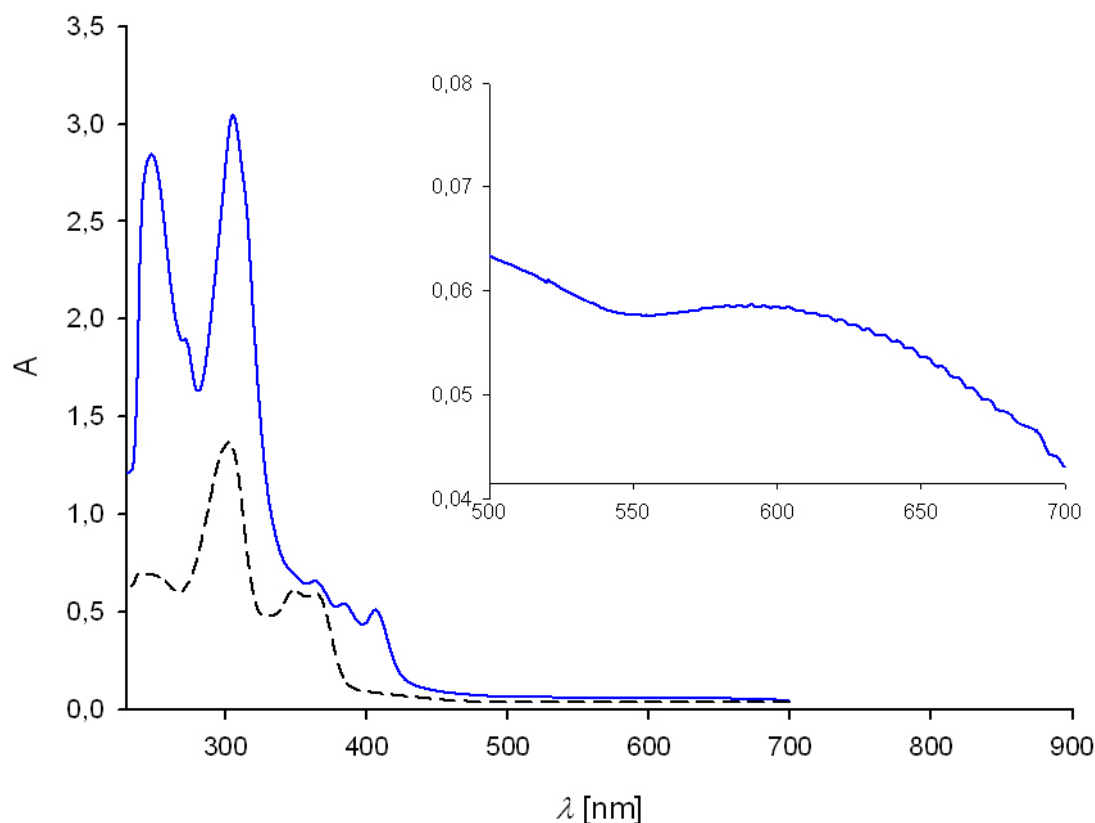
#### 2.1.6.4 UV/Vis-Spektroskopische Eigenschaften der Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammern und ihrer Komplexe. Kolorimetrische Sensoren.

Durch ihre UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften können Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammern als kolorimetrische Sensoren für viele elektronenarme aromatische Substrate benutzt werden. Gibt man zum Beispiel TNF **8** (gelber Feststoff) zu der hellgelben Klammerlösung, so tritt augenblicklich nach der TNF-Zugabe eine intensive grüne Färbung ein, die auf die Komplexbildung zurückzuführen ist. Fotos dieses Experimentes werden in Abbildung 2.59 gezeigt.



**Abbildung 2.59:** Lösung der Klammer **19b** (links), am Anfang der Komplexbildung unmittelbar nach Zugabe von TNF zur Klammerlösung (mitte), Lösung des Komplexes **8@19b** (rechts).

In Abbildung 2.60 ist das UV/Vis-Spektrum des Gemisches in Chloroform bei 25 °C dargestellt. Bei 600 nm erscheint eine neue CT-Bande, die der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zurückzuführen und für die grüne Färbung verantwortlich ist.



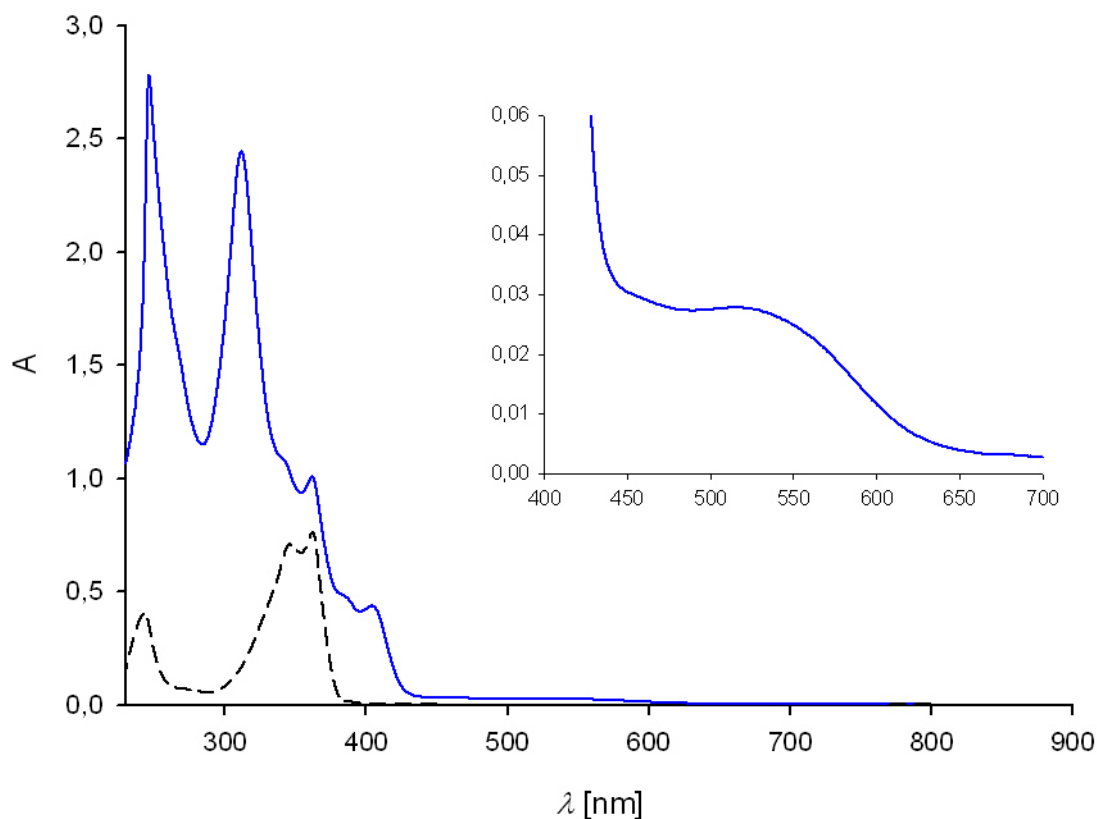
**Abbildung 2.60:** UV/Vis-Spektren einer Mischung von Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammer **19b** und TNF **8** ( $[19b] = 3,28 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[8] = 3,22 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) (durchgezogene Linie) und von TNF ( $[8] = 3,44 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) (gestrichelte Linie) in  $\text{CHCl}_3$  bei  $25^\circ \text{C}$ .

Im Komplex zwischen DANHYD **72** und Klammer **19b**, der mittels einem fest-flüssig Extraktionsexperiment (vgl. Kapitel 2.1.6.2) untersucht wurde, kommt es auch zu einer komplexinduzierten Farbänderung. Die hellgelbe Klammerlösung wird in Gegenwart des Substrates rot. Fotos zu diesem Experiment sind in Abbildung 2.61 zu finden.



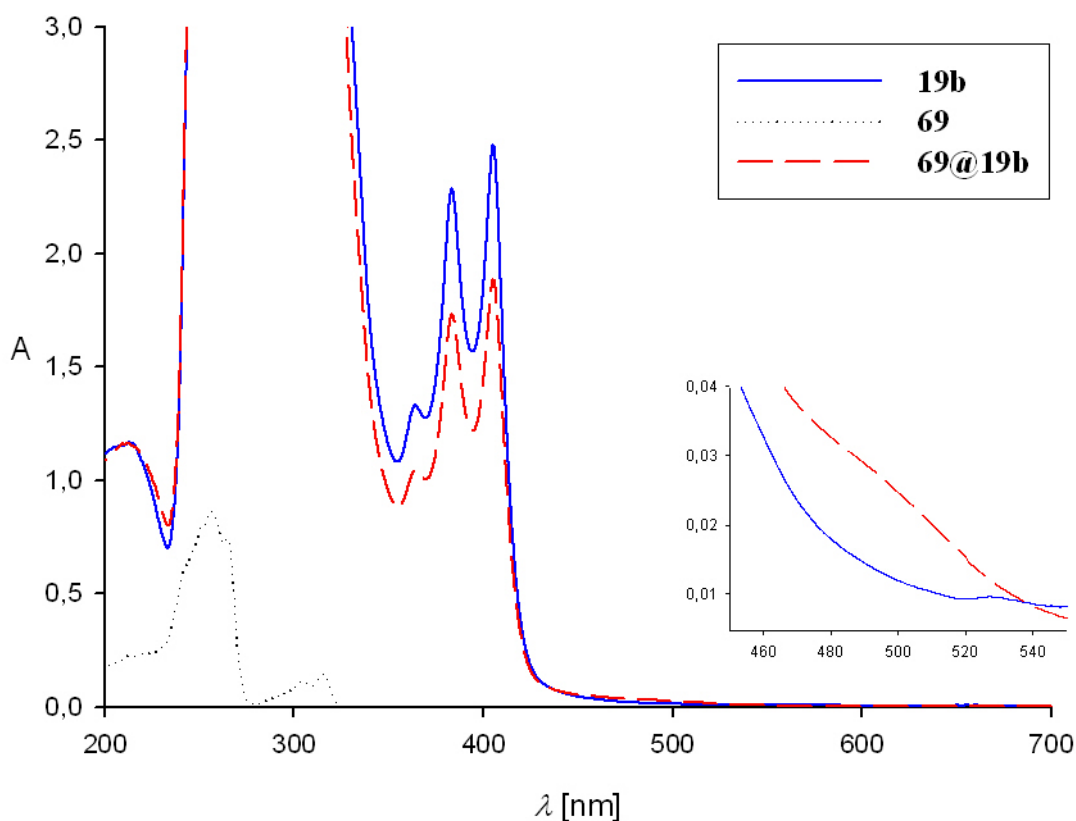
**Abbildung 2.61:** Lösung der Klammer **19b** (links), am Anfang der Komplexbildung unmittelbar nach Zugabe von TNF zur Klammerlösung (mitte), Lösung des Komplexes **8@19b** (rechts).

In Abbildung 2.62 ist das UV/Vis-Spektrum des Gemisches in Chloroform bei 25 °C dargestellt. Bei 513 nm erscheint eine neue CT-Bande, die der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zurückzuführen und für die rote Färbung verantwortlich ist.



**Abbildung 2.62:** UV/Vis-Spektren einer Mischung der Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammer **19b** ( $[\mathbf{19b}] = 1,04 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) und DANHYD (**72**) = gesättigte Lösung) in  $\text{CHCl}_3$  (durchgezogene Linie) und von DANHYD **72** ( $[\mathbf{72}] = 1,41 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) in DMSO (gestrichelte Linie) bei 25 °C.

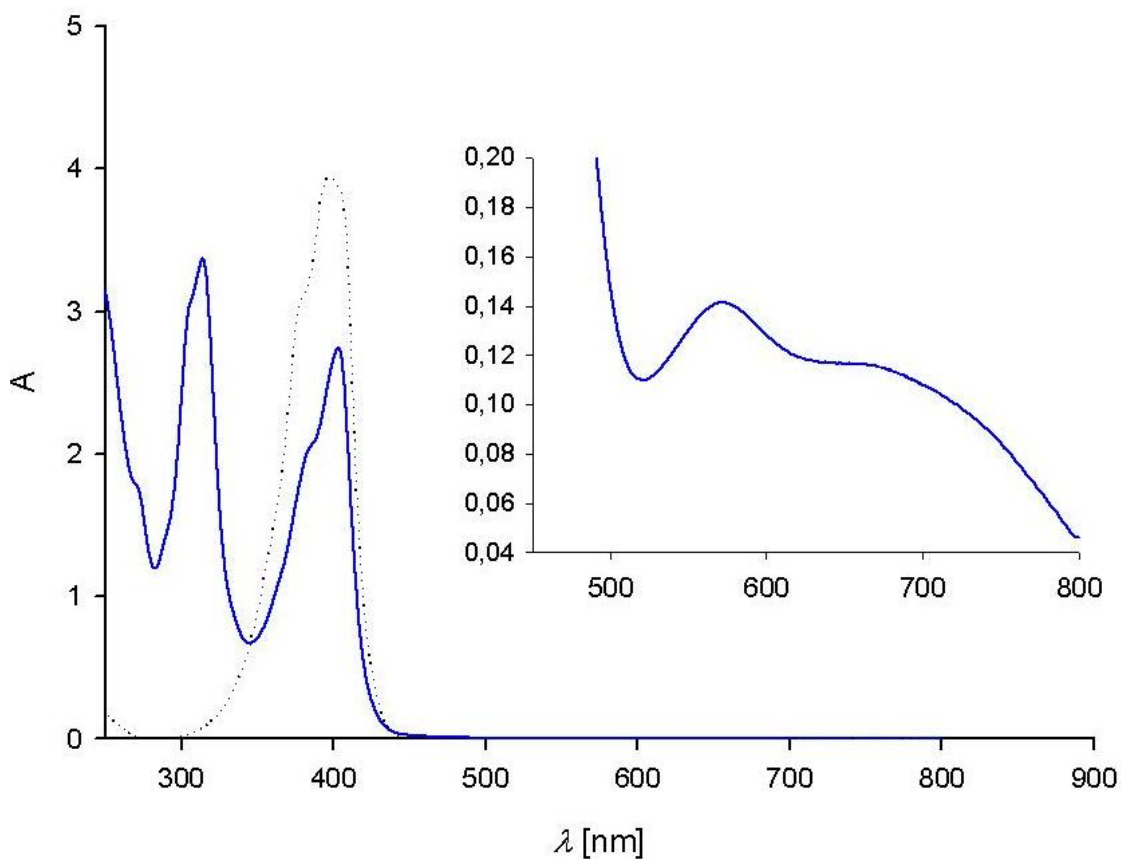
Auch mit kleineren aromatischen und chinoiden Substraten bilden die Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammern **19b** und **19d** farbige Komplexe. Mit dem Substrat TCNB bilden die Klammern **19b** und **19d** orange-gefärbte Komplexe, **69@19b** und **69@2·19d**. Als Beispiel wird das UV/Vis-Spektrum des Komplexes **69@19b** in Abbildung 2.63 wiedergegeben.



**Abbildung 2.63:** UV/Vis-Spektren der Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammer **19b** ( $[\mathbf{19b}] = 1.48 \cdot 10^{-4}$  M), von TCNB **69** ( $[\mathbf{69}] = 5.39 \cdot 10^{-5}$  M) und einer Mischung ( $[\mathbf{19b}] = 1.92 \cdot 10^{-4}$  M;  $[\mathbf{69}] = 1.88 \cdot 10^{-4}$  M) in  $\text{CHCl}_3$  bei 25 °C.

Mit dem chinoiden Substrat TCNQ bilden die Klammern **19b** und **19d** grüne Komplexe, **70@19b** und **70@2·19d**. Als Beispiel wird das UV/Vis-Spektrum des Komplexes **70@19b** in Abbildung 2.64 wiedergegeben.





**Abbildung 2.64:** UV/Vis-Spektren von TCNQ **70** ( $[70] = 9.70 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) (gepunktete Linie) und einer Mischung ( $[19b] = 3.83 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[70] = 3.86 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) (durchgezogene Linie) in  $\text{CHCl}_3$  bei  $25^\circ \text{C}$ .

In Tabelle 2.9 sind die Absorptionsmaxima und molare Extinktionskoeffizienten der CT-Komplexe der Klammern **19b** und **19d** zusammengefasst. Im Vergleich zu den Komplexen, die die Naphthalin-Klammern bilden, sind die CT-Übergänge der Komplexe der Klammern **19b** und **19d** bathochrom verschoben. Vergleicht man mit der Anthracen-Klammer **9**, sind die CT-Banden hypsochrom verschoben.

**Tabelle 2.9:** Absorptionsmaxima und molare Extinktionskoeffizienten der CT-Komplexe der Klammern **19b** und **19d** mit TCNB (**69**), TCNQ (**70**), TNF (**8**) und DANHYD (**72**), der Klammern **9b** und **9d** mit TCNB (**69**) und TNF (**8**) und der Klammern **6b-c** mit TCNB (**69**).

Komplex	[R] <sub>0</sub> [M]	[S] <sub>0</sub> [M]	[RS] <sup>a,b)</sup> [M]	$\lambda_{\max}$ CT [nm]	A	$\epsilon_{\max}$ [l/mol·cm]
<b>69@19b</b>	$3.83 \cdot 10^{-4}$	$3.75 \cdot 10^{-4}$	$8.13 \cdot 10^{-5}$ a)	496	0.149	$1.13 \cdot 10^3$
<b>70@19b</b>	$3.83 \cdot 10^{-4}$	$3.86 \cdot 10^{-4}$	$6.11 \cdot 10^{-5}$ a)	575 550	0.140 0.120	$1.64 \cdot 10^3$ $1.96 \cdot 10^3$
<b>8@19b</b>	$3.28 \cdot 10^{-5}$	$3.22 \cdot 10^{-5}$	$2.46 \cdot 10^{-5}$ b)	600	0.059	$2.40 \cdot 10^3$
<b>72@19b</b>	$1.04 \cdot 10^{-4}$	$1.45 \cdot 10^{-4}$	$7.43 \cdot 10^{-5}$ b)	513	0.028	$3.77 \cdot 10^2$
Komplex	[R] <sub>0</sub> [M]	[S] <sub>0</sub> [M]	[RS] <sup>a)</sup> [M]	$\lambda_{\max}$ CT [nm]	A	$\epsilon_{\max}$ [l/mol·cm]
<b>69@9b</b>	$2.45 \cdot 10^{-4}$	$2.23 \cdot 10^{-4}$	$2.90 \cdot 10^{-5}$	503	0.053	$1.84 \cdot 10^3$
<b>69@9d</b>	$7.06 \cdot 10^{-4}$	$1.41 \cdot 10^{-3}$	$1.46 \cdot 10^{-4}$	515	0.126	$8.65 \cdot 10^2$
<b>8@9b</b>	$2.48 \cdot 10^{-4}$	$2.31 \cdot 10^{-4}$	$2.59 \cdot 10^{-5}$	677	0.021	$8.16 \cdot 10^2$
<b>8@9d</b>	$9.18 \cdot 10^{-4}$	$9.08 \cdot 10^{-4}$	$9.12 \cdot 10^{-5}$	685	0.082	$9.06 \cdot 10^2$
Komplex	[R] <sub>0</sub> [M]	[S] <sub>0</sub> [M]	[RS] <sup>a)</sup> [M]	$\lambda_{\max}$ CT [nm]	A	$\epsilon_{\max}$ [l/mol·cm]
<b>69@6b</b>	$6.00 \cdot 10^{-4}$	$6.00 \cdot 10^{-4}$	$4.34 \cdot 10^{-5}$	416	0.061	$1.40 \cdot 10^3$
<b>69@6c</b>	$6.00 \cdot 10^{-4}$	$6.00 \cdot 10^{-4}$	$2.57 \cdot 10^{-4}$	416	0.424	$1.65 \cdot 10^3$

a) berechnet aus den Ausgangskonzentrationen nach Gleichung (4) mit den aus den <sup>1</sup>H-NMR-Titrationen erhaltenen Assoziationskonstanten  $K_a$ . b) berechnet aus den Ausgangskonzentrationen nach Gleichung (4) mit der aus einer Fluoreszenz-Titration erhaltenen Assoziationskonstante  $K_a$ .

### 2.1.6.5 Diskussion der Wirt-Gast-Komplexbildung mit den molekularen Klammern mit ausgedehnten PAH-Seitenwänden

In Tabelle 2.10 und Tabelle 2.11 sind die aus den  $^1\text{H}$ -NMR- und Fluoreszenztitrations-, sowie die mittels Fest-Flüssig-Extraktionsexperimenten ermittelten Assoziationskonstanten  $K_a$ , Gibbs-Assoziationsenthalpien  $\Delta G$  [kcal/mol] und die komplex-induzierten  $^1\text{H}$ -NMR-Sättigungsverchiebungen der Substratprotonen  $\Delta\delta_{\text{max}}$  [ppm] für die Komplexe der Klammern **19b** und **19d** (Abbildung 2.65) zusammengefasst.

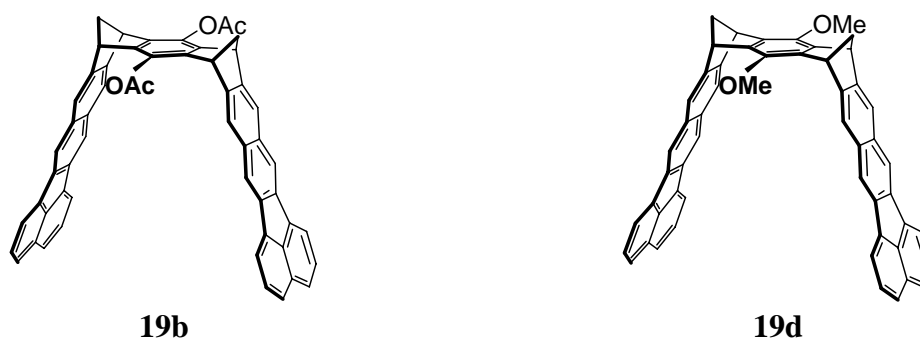


Abbildung 2.65: Strukturen von den Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammern **19b** und **19d**.

Ähnlich wie bei den Wirtmolekülen mit den kleineren Naphthalin- bzw. Anthracen-Seitenwänden **6b/d** oder **9b/d** haben die Substituenten in der zentralen Benzol-"Spacer"-Einheit einen Effekt auf die Komplexstabilität. Die Wirt-Gast-Komplexe der Diacetoxy-substituierten Klammer **19b** sind ebenso wie die der Klammern **6b** und **9b** stabiler als die entsprechenden Komplexe der dimethoxy-substituierten Klammern **19d**, **6d** und **9d**. Dies kann mit der unterschiedlichen Gleichgewichtslage der *syn/syn*-, *syn/anti*- und *anti/anti*-Konformationen bei den Klammern **19b** und **19d** erklärt werden. Um attraktive aromatische Wirt-Gast-Wechselwirkungen mit der zentralen Benzol-"Spacer"-Einheit eingehen zu können, muss das Gastmolekül auf van-der-Waals-Abstand zu dieser Wirt-Aren-Einheit positioniert sein, unabhängig von der Größe der Wirt-Seitenwände. Damit können Substituenten in der zentralen Spacer-Einheit auf jeden Fall einen Einfluss auf die Komplex-Stabilität ausüben, wie man ihn bei den Komplexen mit KS **71** und TNF **8** sieht.

**Tabelle 2.10:** Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $M^{-1}$ ], komplex-induzierte  $^1H$ -NMR-Sättigungsverschiebungen der Substratprotonen  $\Delta\delta_{\max}$  [ppm] und Gibbs-Assoziationsenthalpien  $\Delta G$  [kcal/mol] der Rezeptor-Substrat-Komplexe der Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammer **19b** in  $CDCl_3$  bei 25 °C.

Substrat	$K_a$ [M <sup>-1</sup> ]	Rezeptor <b>19b</b> (R = OAc)		$\Delta G$
		$\Delta\delta_{\max}$ [ppm]		
TCNB ( <b>69</b> )	918 ± 37	3.84		-4.02
TCNQ ( <b>70</b> )	584 ± 20	2.67		-3.76
KS ( <b>71</b> )	475 ± 10	1.85 (H <sub>a</sub> ) 2.13 (H <sub>b</sub> ) 2.04 (H <sub>c</sub> )	1.71 (H <sub>d</sub> ) 0.89 (H <sub>e</sub> )	-3.63
DANHYD ( <b>72</b> )	35400 <sup>a)</sup>	2.72		-6.17
	62561 ± 3919 <sup>b)</sup>	-		-6.51
DCNA ( <b>73</b> )	74 ± 8	1.87 (H <sub>a</sub> )	2.06 (H <sub>b</sub> )	-2.54
AON ( <b>74</b> )	44 ± 10	0.23 (H <sub>a</sub> )	0.49 (H <sub>b</sub> )	-2.23
1,8-DNAON ( <b>75</b> )	4673 <sup>a)</sup>	2.09 (H-2) 2.49 (H-3)	1.54 (H-4)	-4.98
1,5-DNAON ( <b>76</b> )	5024 <sup>a)</sup>	1.97 (H-2) 2.67 (H-3)	1.31 (H-4)	-5.03
FLN ( <b>77</b> )	k. K.	-		-
NFLN ( <b>79</b> )	48 ± 3	1.41 (H <sub>a</sub> )	1.79 (H <sub>e</sub> )	-2.28
		1.39 (H <sub>b</sub> )	1.27 (H <sub>f</sub> )	
		1.88 (H <sub>c</sub> )	1.70 (H <sub>g</sub> )	
		1.03 (H <sub>d</sub> )		
DNFLN ( <b>80</b> )	376 ± 15	1.88 (H <sub>a</sub> )		-3.50
		1.56 (H <sub>b</sub> )		
		2.84 (H <sub>c</sub> )		
TNF ( <b>8</b> )	>21500 ± 6216	1.61 (H <sub>a</sub> )	n.d. (H <sub>d</sub> )	< -5.88
	(4.4 ± 0.15)·10 <sup>5</sup> <sup>b)</sup>	n.d. (H <sub>b</sub> )	1.93 (H <sub>e</sub> )	
			2.07 (H <sub>c</sub> )	
TAPA ( <b>81</b> )	199 ± 25	n.d. (H <sub>a</sub> )	1.65 (H <sub>e</sub> )	-3.12
		1.90 (H <sub>b</sub> )	0.90 (H <sub>f</sub> )	
		1.80 (H <sub>c</sub> )	1.45 (H <sub>g</sub> )	
		2.15 (H <sub>d</sub> )		

<sup>a</sup>) ermittelt durch Fest-Flüssig-Extraktion; <sup>b</sup>) ermittelt durch Fluoreszenz-Titration

**Tabelle 2.11:** Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $M^{-1}$ ], komplex-induzierte  $^1H$ -NMR-Sättigungsverschiebungen der Substratprotonen  $\Delta\delta_{\max}$  [ppm] und Gibbs-Assoziationsenthalpien  $\Delta G$  [kcal/mol] der Rezeptor-Substrat-Komplexe der Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammer **19d** in  $CDCl_3$  bei 25 °C.

Rezeptor <b>19d</b> (R = OMe)				
Substrat	$K_a$ [M <sup>-1</sup> ]	$\Delta\delta_{\max}$ [ppm]		$\Delta G$
TCNB ( <b>69</b> )	436 (R <sub>2</sub> S) ± 44	2.38		-3.58
	157 (RS) ± 16	3.49		-2.98
TCNQ ( <b>70</b> )	229 (R <sub>2</sub> S) ± 23	2.76		-3.20
	117 (RS) ± 12	2.88		-2.81
KS ( <b>71</b> )	50 ± 4	3.75 (H <sub>a</sub> )	1.36 (H <sub>d</sub> )	-2.31
		3.43 (H <sub>b</sub> )	0.80 (H <sub>e</sub> )	
		1.65 (H <sub>c</sub> )		
DANHYD ( <b>72</b> )	12000 <sup>a)</sup>	2.72		-5.54
DCNA ( <b>73</b> )	32 ± 2	0.94 (H <sub>a</sub> )	0.92 (H <sub>b</sub> )	-2.04
AON ( <b>74</b> )	k. K.	-		-
1,8-DNAON ( <b>75</b> )	2347 <sup>a)</sup>	1.23 (H-2)	0.87 (H-4)	-4.58
		1.54 (H-3)		
1,5-DNAON ( <b>76</b> )	2706 <sup>a)</sup>	1.51 (H-2)	0.87 (H-4)	-4.66
		1.68 (H-3)		
FLN ( <b>77</b> )	k. K.	-		-
NFLN ( <b>79</b> )	9 ± 5	1.56 (H <sub>a</sub> )	1.65 (H <sub>e</sub> )	-1.30
		1.86 (H <sub>b</sub> )	1.34 (H <sub>f</sub> )	
		2.49 (H <sub>c</sub> )	1.88 (H <sub>g</sub> )	
		2.02 (H <sub>d</sub> )		
DNFLN ( <b>80</b> )	26 ± 1	1.78 (H <sub>a</sub> )		-1.92
		1.60 (H <sub>b</sub> )		
		2.96 (H <sub>c</sub> )		
TNF ( <b>8</b> )	6944 ± 777	1.50 (H <sub>a</sub> )	1.86 (H <sub>d</sub> )	-5.22
		n.d. (H <sub>b</sub> )	n.d. (H <sub>e</sub> )	
		2.14 (H <sub>c</sub> )		
TAPA ( <b>81</b> )	203 ± 18	n.d. (H <sub>a</sub> )	1.31(H <sub>e</sub> )	-3.87
		1.38 (H <sub>b</sub> )	0.17 (H <sub>f</sub> )	
		1.39 (H <sub>c</sub> )	0.48 (H <sub>g</sub> )	
		1.35 (H <sub>d</sub> )		

<sup>a)</sup> ermittelt durch Fest-Flüssig-Extraktion. k. K.: keine Komplexbildung nachweisbar.

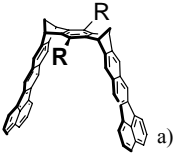
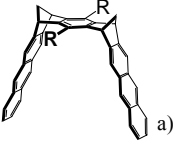
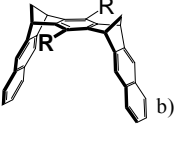
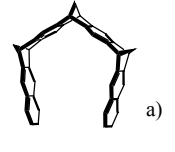
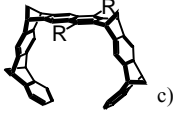
### 2.1.6.6 Stabilität der Komplexe der molekularen Klammern **19b** und **19d** mit ausgedehnten PAH-Seitenwänden im Vergleich zu den Komplexen anderer molekularer Klammern **6b-d**, **9b-d**, **11** und Pinzetten **5a,b**

Tabelle 2.12 zeigt die Assoziationskonstanten  $K_a$  der Komplexbildung der Benzo-[ $k$ ]-fluoranthren-Klammern **19b** und **19d** mit vier ausgewählten Gastmolekülen im Vergleich zu denen der Naphthalin-Klammern **6b-d**, der Anthracen-Klammern **9b-d**, der Trimethylenklammer **11** und der Naphthalin-Pinzetten **5a** und **5b**. Für die Hydrochinon-Klammer **19c** konnten keine Assoziationskonstanten ermittelt werden, da sich gezeigt hat, dass diese Verbindung in Chloroform unlöslich ist.

Die Anthracen-Klammern **9b-d** haben sich bereits als bessere Rezeptoren erwiesen als die analogen Naphthalin-Klammern **6b-d**.<sup>[86, 88]</sup> Aus diesem Grund wird nach einer weiteren Ausdehnung der Seitenwände eine zusätzliche Stabilisierung erwartet. Betrachtet man die Assoziationskonstanten, die für die Klammern **19b** und **19d** ermittelt worden sind, so erkennt man, dass diese Annahme bestätigt wird. In allen Fällen bilden die Klammern mit den Benzo-[ $k$ ]-fluoranthren-Seitenwänden stabilere Komplexe als die entsprechenden Naphthalin- und Anthracen-Klammern **6b,d** und **9b,d**.

Die Stabilität der Komplexe zwischen der Diacetatklammer mit Benzo-[ $k$ ]-fluoranthren-Seitenwänden **19b** und sterisch weniger anspruchsvollen Substraten, wie TCNB **69**, TCNQ **70** und KS **71**, erhöht sich gegenüber der Diacetatklammern mit Naphthalin- und Anthracen-Seitenwänden **6b** und **9b** nur in einem relativ geringen Ausmaß. Die Komplexe der Benzo-[ $k$ ]-fluoranthren-Klammer **19b** mit TCNB **69** und Kosower Salz **71**, **69@19b** und **71@19b**, sind beide um den Faktor 1.3 stabiler als die entsprechenden Komplexe der Anthracen-Klammer, **69@9b** und **71@9b**. Der Komplex der Naphthalin-Klammer **6b** mit TCNB **69** wiederum ist um den Faktor 6.5 schwächer, als der von **19b** ( $K_a = 140 \text{ M}^{-1}$  für **69@19b** gegenüber  $K_a = 918 \text{ M}^{-1}$  für **69@6b**). Mit Kosower Salz **71** bildet die Naphthalin-Klammer **6b** auch einen schwächeren Komplex (**71@6b**), dessen Stabilität um den Faktor 3.5 geringer ist, als die des entsprechenden Komplexes der Benzo-[ $k$ ]-fluoranthren-Klammer **19b**. Der Komplex mit TCNQ **70@19b** wiederum ist um den Faktor 4.5 stabiler, als der analoge Komplex **70@9b**, und um den Faktor 16 stabiler als der Komplex, den die Naphthalin-Klammer **6b** mit diesem Substrat bildet.

**Tabelle 2.12:** Vergleich der Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $M^{-1}$ ] der Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammern **19b** und **19d** mit denen der entsprechenden Anthracen-Klammern **9b-d**,<sup>[85, 86]</sup> der Naphthalin-Klammern **6b-d**,<sup>[83, 84]</sup> der Trimethylenklammer **11**<sup>[90, 91]</sup> und der Naphthalin-Pinzetten **5a** und **5b** in  $CDCl_3$ .<sup>[88, 91]</sup>

Wirtmoleküle		Substratmoleküle			
	R	(69)	(70)	(8)	(71)
	OAc: <b>19b</b>	918	584	>21500 $4.4 \cdot 10^5$ d)	475
	OMe: <b>19d</b>	436 ( $R_2S$ ) 157 (RS)	229 ( $R_2S$ ) 117 (RS)	6944	50
	OAc: <b>9b</b>	690	130	570	360
	OH: <b>9c</b>	12800	640	4900	2300
	OMe: <b>9d</b>	220	40	270	90
	OAc: <b>6b</b>	140	30	-	140
	OH: <b>6c</b>	2200	140	50	1100
	OMe: <b>6d</b>	< 10	k. K.	-	k. K.
	<b>11</b>	$4.35 \cdot 10^4$ ( $R_2S$ ) $1.43 \cdot 10^7$ (RS)	2600	130	120
	H: <b>5a</b>	> $10^5$	> $10^5$	k. K.	1100
	OAc: <b>5b</b>	$7.3 \cdot 10^5$	-	k. K.	3800

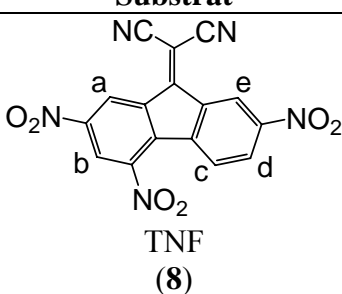
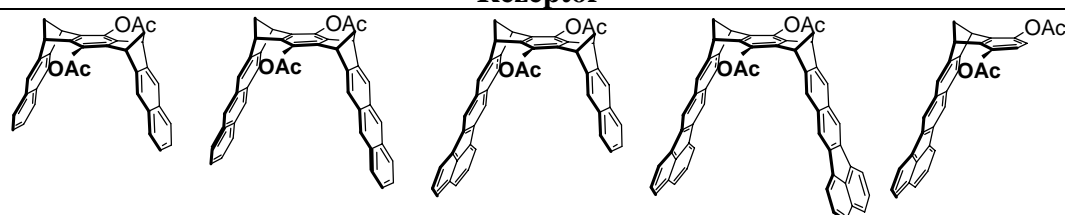
<sup>a)</sup> gemessen bei 25 °C, <sup>b)</sup> gemessen bei 21 °C, <sup>c)</sup> gemessen bei 24 °C, <sup>d)</sup> ermittelt durch Fluoreszenz-Titration, k. K. = keine Komplexbildung nachweisbar, - = bisher nicht untersucht

Werden sterisch anspruchsvollere Substrate untersucht, dann wird im Vergleich zu den kleineren Gästen eine deutlichere Zunahme der Komplexstabilität festgestellt. Offensichtlich wird diese Zunahme bei den kleineren Substraten durch die Kontaktfläche der Substrate selbst begrenzt. So ist der TNF-Komplex **8@19b** ( $K_a = 4.4 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ ) um den Faktor 770 stabiler, als der entsprechende Komplex **8@9b** ( $K_a = 570 \text{ M}^{-1}$ ). Der analoge Komplex mit der Naphthalin-Klammer **6b** wurde bis jetzt nicht untersucht, trotzdem deutet alles darauf hin, dass diese Klammer mit TNF **8** keinen Komplex bildet. Grund für diese Annahme ist die niedrige Stabilität des untersuchten Komplexes von **8** mit der Hydrochinon-Naphthalin-Klammer **6c** ( $K_a = 50 \text{ M}^{-1}$ ), deren Komplexe sich immer als stabiler erwiesen haben als die der Diacetat- und Dimethoxyklammern **6b** und **6d**.<sup>[84]</sup>

Die trimethylen-überbrückte Klammer **11**<sup>[90, 91]</sup> bildet mit kleineren Substraten, wie TCNB **69** oder TCNQ **70**, viel stabilere Komplexe als die Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammern **19b,d**. Mit sterisch anspruchsvolleren Gästen wie TNF **8** oder KS **71** dagegen bildet die Trimethylenklammer **11** schwächere Komplexe. Die Assoziationskonstanten der tetramethylen-überbrückten Pinzetten **5a-b** zeigen den gleichen Trend wie die der trimethylen-überbrückten Klammer **11**. Diese Unterschiede in den Rezeptoreigenschaften resultieren aus der offeneren Topologie der Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammern **19b,d** im Vergleich zur Trimethylenklammer **11** und der Pinzetten **5a,b**. In der Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammer **19** muss sich die Rezeptorgeometrie zur Ausbildung attraktiver  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen im Komplex an das Substrat anpassen. Dies geschieht durch Kontraktion der Benzo-[*k*]-fluoranthen-Seitenwände, was die Steigung der potentiellen Energie des Rezeptors zufolge hat und die Assoziationsenthalpie zum Teil kompensiert. Weder bei der trimethylen-überbrückten Klammer **11**, noch bei den tetramethylen-überbrückten Pinzetten **5a-b** ist eine signifikante Deformierung der Rezeptorgeometrie bei der Komplexbildung erforderlich. Daher werden kleine Substrate von diesen Klammern und Pinzetten stärker komplexiert, denn den spannungsbedingten Anstieg in der potentiellen Rezeptorenergie im Komplex, der die Assoziationsenthalpie teilweise kompensiert, gibt es in diesen Fällen nicht. Bei sterisch anspruchsvollen Substraten hingegen bilden die Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammern **19** die stabilsten Komplexe, da hier die attraktiven dispersiven Wechselwirkungen zwischen den ausgedehnten Gast- und Wirt-Aromaten dominieren. Die Wechselwirkungen der großen Gastaromaten mit der geschlosseneren Topologie der Rezeptoren **11** und **5** sind aufgrund sterischer Hinderungen repulsiv.



**Tabelle 2.13:** Strukturen der Rezeptoren **6b**, **9b**, **58b**, **19b** und **83b** und die entsprechenden Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $M^{-1}$ ] mit dem Substrat TNF **8** in  $CDCl_3$  bei 25 °C.

Substrat					
 <p style="text-align: center;">TNF (8)</p>					
Rezeptor					
					
	<b>6b</b>	<b>9b</b>	<b>58b</b>	<b>19b</b>	<b>83b</b>
$K_a$	-	570	611	$4.4 \cdot 10^5$	123

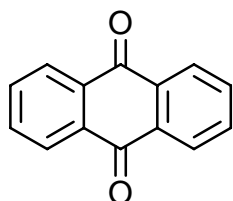
Während die Stabilität der Komplexe mit sterisch weniger anspruchsvollen Substraten mit der Ausdehnung der Seitenwände sich nur um einen relativ kleinen Faktor erhöht, ist der Komplex **8@19b** mit dem sterisch anspruchsvollen Substrat TNF (**8**) viel stabiler. Er hat sich sogar als zu stabil erwiesen, um mittels  $^1H$ -NMR-Titration untersucht werden zu können. Bei den in der  $^1H$ -NMR-Titration verwendeten Konzentrationen, befinden sich die  $\Delta\delta$ -Werte des Substrates nahezu ausschliesslich in dem Sättigungsbereich. Dadurch führt die Anpassung der Wertepaare an Gleichung (8) zu einem erheblichen Fehler. Die Auswertung der Daten deutet lediglich auf eine hohe Assoziationskonstante  $K_a > 21500 M^{-1}$ . Da bei der Zugabe von TNF als Gastmolekül eine Löschung der Fluoreszenz der Klammer **19b** zu beobachten ist, die wir auf diese Komplexbildung zurückführen, konnte die Assoziationskonstante alternativ durch eine Fluoreszenz-Titration bestimmt werden. Eine Bindungskonstante von  $K_a = 4.4 \cdot 10^5 M^{-1}$  konnte damit ermittelt werden, was zeigt, dass Komplex **8@19b** fast um drei Größenordnungen stabiler ist als der analoge Komplex **8@9b**. Diese Ergebnisse wurden von Prof. Dr. P. Ceroni mit den Messungen in Bologna bestätigt (vgl. Kapitel 2.1.6.3.1).

Der Vergleich der TNF-Komplexe der verschiedenen molekularen Klammern **6b**, **9b**, **58b** und **19b**, sowie der Halb-Klammer **83b**, bringt wertvolle Informationen zum Effekt der Seitenwände auf die Komplexstabilität (Tabelle 2.18). Klammer **6b** mit Naphthalin-Seitenwänden bildet keinen Komplex mit dem sterisch anspruchsvollen Substrat TNF **8**. Wird

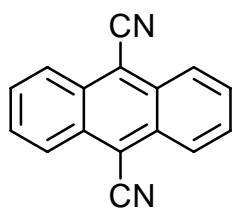
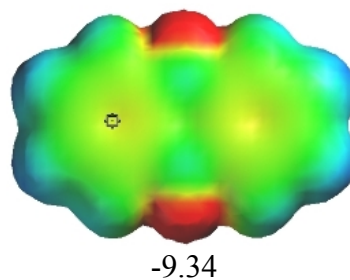
nur eine der Seitenwände ausgedehnt, so erhält man die unsymmetrische Klammer **58b**, die mit diesem Substrat einen Komplex **8@58b** bildet, dessen Stabilität vergleichbar mit der des Komplexes **8@9b** ist ( $K_a = 611 \text{ M}^{-1}$  im Vergleich zu  $K_a = 570 \text{ M}^{-1}$ ). Werden beide Seitenwände ausgedehnt, dann nimmt die Stabilität des Komplexes stark zu. Mit einer Assoziationskonstante von  $K_a = 4.4 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$  ist der Komplex **8@19b** um den Faktor 770 stabiler als der analoge Komplex, den die Anthracen-Klammer bildet, **8@9b**. Vergleicht man diesen Wert mit dem des Rezeptors **83b**, der nur eine Seitenwand besitzt, sind die von **19b** gebildeten Komplexe um den Faktor 3600 stabiler.

Wie am Anfang des Kapitels 2.1.6 erwähnt wurde, soll die Untersuchung zweier Substratreihen klären, ob sich der stabilisierende Effekt bei größeren Systemen hauptsächlich auf Dispersionswechselwirkungen gründet oder der Beitrag elektrostatischer Wechselwirkungen noch eine wichtige Rolle spielt. In Abbildung 2.66 und Abbildung 2.67 sind sowohl die Strukturen dieser Substrate dargestellt, als auch die mit Hilfe der quantenchemischen semiempirischen AM1-Methode berechneten entsprechenden elektrostatischen Potentialoberflächen (rechts). Die Farb-Kodierung reicht von **-25 kcal/mol (rot)** bis **+ 25 kcal/mol (blau)**. Wie in den genannten Abbildungen zu erkennen ist, bestehen die Substrate dieser Reihen aus dem gleichen aromatischen Gerüst und besitzen schrittweise mehr elektronenziehende Gruppen, wodurch sie sukzessiv elektronenärmer werden.

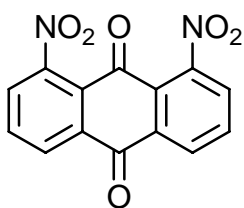
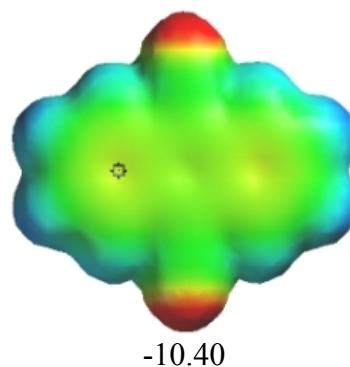
## Reihe 1



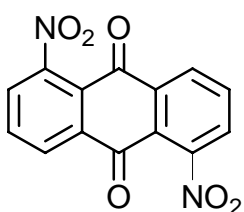
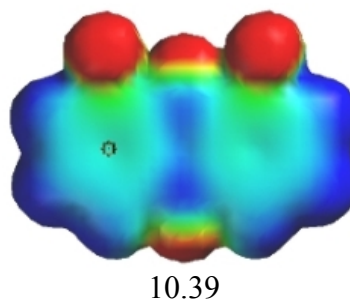
AON (74)



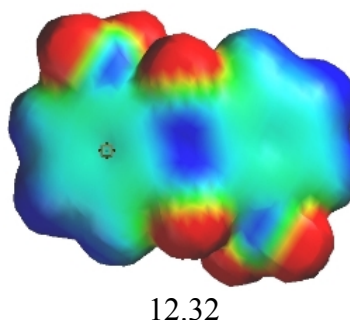
DCNA (73)



1,8-DNAON (75)

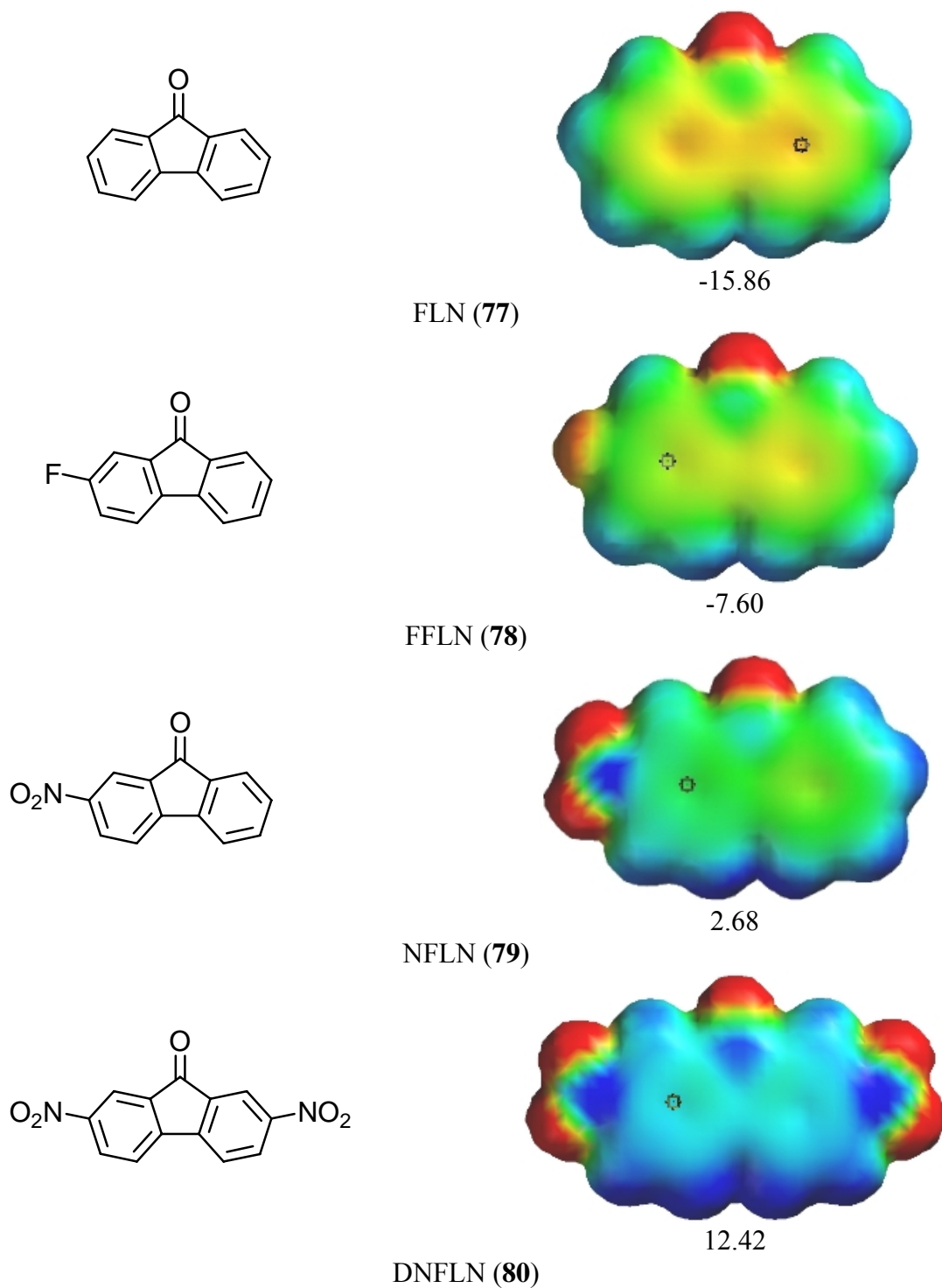


1,5-DNAON (76)



**Abbildung 2.66:** Strukturen einiger Substrate (links) und die mit Hilfe der quantenchemischen semiempirischen AM1-Methode entsprechenden berechneten elektrostatischen Potentialoberflächen (rechts). Die Farb-Kodierung reicht von -25 kcal/mol (rot) bis + 25 kcal/mol (blau). Die MEP-Werte wurden an den markierten Stellen mit AM1 berechnet.<sup>[102]</sup>

## Reihe 2



**Abbildung 2.67:** Strukturen einiger Substrate (links) und die mit Hilfe der quantenchemischen semiempirischen AM1-Methode entsprechenden berechneten elektrostatischen Potentialoberflächen (rechts). Die Farb-Kodierung reicht von -25 kcal/mol (rot) bis + 25 kcal/mol (blau). Die MEP-Werte wurden an den markierten Stellen mit AM1 berechnet.<sup>[102]</sup>

Die Ergebnisse der zwei untersuchten Substratreihen sind in Tabelle 2.14 zusammengefasst. Obwohl die aromatische Kontaktfläche der Substrate in der jeweiligen Reihe gleich bleibt, erhöht sich die Stabilität der Komplexe mit dem elektropositiven Charakter der Substrate. Das spricht dafür, dass bei diesen großen Systemen nicht nur die Dispersionswechselwirkungen, sondern auch die elektrostatischen Kräfte eine wichtige Rolle spielen.

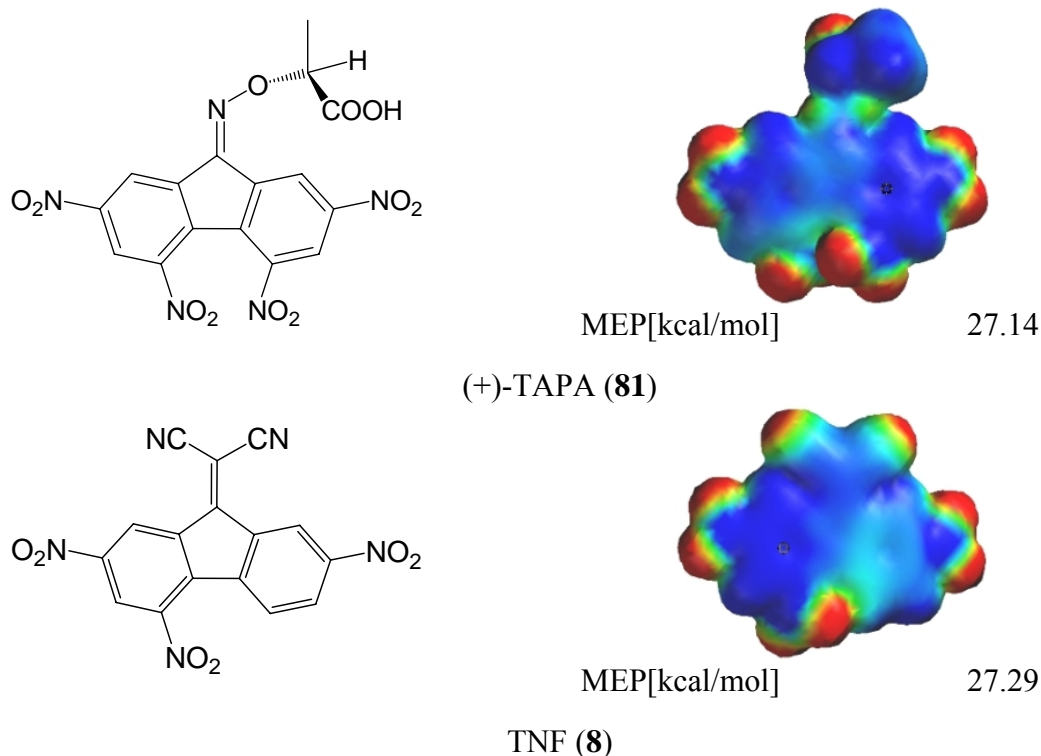
**Tabelle 2.14:** Vergleich der Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $M^{-1}$ ] der Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammer **19b** mit denen der Klammer **19d** in  $CDCl_3$  bei 25 °C. Die Assoziationskonstanten wurden mittels  $^1H$ -NMR-Titrationsexperimenten ermittelt.

	Rezeptor <b>19b</b>	Rezeptor <b>19d</b>
	$K_a$ [ $M^{-1}$ ]	$K_a$ [ $M^{-1}$ ]
<b>Reihe 1</b>		
Substrat		
AON ( <b>74</b> )	44	k. K.
DCNA ( <b>73</b> )	74	32
1,8-DNAON ( <b>75</b> )	4673 <sup>a)</sup>	2347 <sup>a)</sup>
1,5-DNAON ( <b>76</b> )	5024 <sup>a)</sup>	2706 <sup>a)</sup>
<b>Reihe 2</b>		
Substrat		
FLN ( <b>77</b> )	k. K.	k. K.
FFLN ( <b>78</b> )	k. K.	k. K.
NFLN ( <b>79</b> )	48	9
DNFLN ( <b>80</b> )	376	26

<sup>a)</sup> ermittelt durch fest-flüssig Extraktion, k. K.= keine Komplexbildung nachweisbar

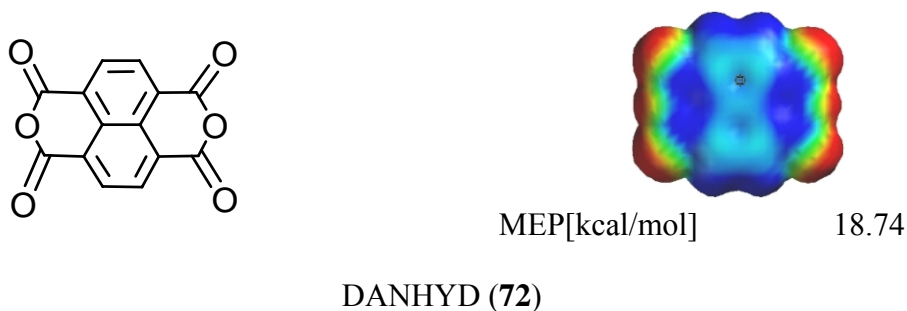
Die größere Kavität und die ausgedehnten Seitenwände der Klammern des Typs **19** ermöglichen die Untersuchung weiterer Substrate, die aufgrund ihrer Größe entweder als potentielle Gastmoleküle für die Naphthalin- und Anthracen-Klammern des Typs **6** und **9** nicht in Betracht gekommen waren oder bei denen keine Komplexbildung festgestellt werden konnte. Diese Gäste sind (+)-TAPA (**81**), Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäureanhydrid (DANHYD, **72**) und Pyrenchinon (**82**).

Mit dem Substrat (+)-TAPA (**81**) bilden die Klammern **19d** und **19b** vergleichbar stabile Komplexe ( $K_a = 199 \text{ M}^{-1}$  für **81@19b** gegenüber  $K_a = 203 \text{ M}^{-1}$  für **81@19d**). Trotz des ausgedehnten  $\pi$ -Systems und des elektronenarmen Charakters des Substrates sind die Komplexe, die die Klammern **19b** und **19d** mit (+)-TAPA bilden, deutlich instabiler als die entsprechenden mit TNF (**8**), das eine ähnliche Struktur besitzt (Abbildung 2.68).



**Abbildung 2.68:** Struktur von (+)-TAPA (**81**) (oben) und von TNF (**8**) (unten). Die mit Hilfe der quantenchemischen semiempirischen AM1-Methode entsprechenden berechneten elektrostatischen Potentialoberflächen (rechts). Die Farb-Kodierung reicht von -25 kcal/mol (rot) bis +25 kcal/mol (blau). Die MEP-Werte wurden an den markierten Stellen mit AM1 berechnet.<sup>[102]</sup>

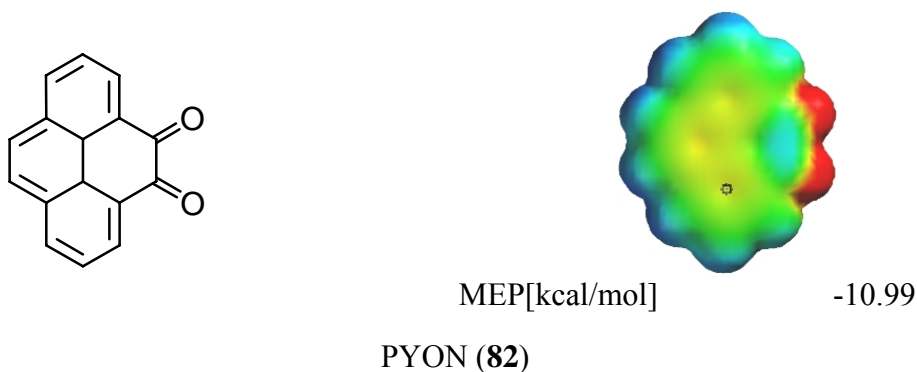
Weder die dimethylen-überbrückten Klammern **6** und **9**, noch die trimethylen-überbrückte Klammer **11** konnten die Löslichkeit von DANHYD **72** in Chloroform durch Komplexbildung erhöhen.



**Abbildung 2.69:** Struktur des Substrates DANHYD **72** (links) und die mit Hilfe der quantenchemischen semiempirischen AM1-Methode entsprechende berechnete elektrostatische Potentialoberfläche (rechts). Die Farb-Kodierung reicht von -25 kcal/mol (rot) bis +25 kcal/mol (blau). Der MEP-Wert wurde an der markierten Stelle mit AM1 berechnet.<sup>[102]</sup>

Daraus kann man schlussfolgern, dass die Komplexe dieser Rezeptoren mit DANHYD **72** zu schwach sind, um die Kristallgitterkräfte in kristallinem **72** zu überwinden. Offensichtlich bieten keine der drei Rezeptoren genug Kontaktfläche, mit der das Substrat stabilisierende Aren-Aren-Wechselwirkungen eingehen kann. Erst bei den Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammern **19** sind die Seitenwände ausreichend ausgedehnt, um mit **72** stabile Komplexe zu bilden. Da sich die Löslichkeit von **72** in Anwesenheit der Klammer **19b** erhöht, konnte mittels eines Fest-Flüssig-Extraktionsexperimentes die Assoziationskonstante ermittelt werden (vgl. Kapitel 2.1.6.2). Zusätzlich konnte die Assoziationskonstante mittels Fluoreszenztitration untersucht werden, da die Fluoreszenz der Klammer **19b** in Anwesenheit des Substrates gelöscht wird. Obwohl die Assoziationskonstante  $K_a$ , die für Komplex **72**@**19b** mittels eines Fest-Flüssig-Extraktionsexperimentes ermittelt wurde, etwas kleiner ist als die, die mittels Fluoreszenztitration gefunden wurde, liegen beide Werte in der gleichen Größenordnung ( $K_a = 35400 \text{ M}^{-1}$  gegenüber  $K_a = 65250 \text{ M}^{-1}$ ) und zeigen die Bildung eines sehr stabilen Komplexes.

Mit Pyrenchinon **82**, das ein großes aromatisches System besitzt, bildet die Klammer **19b** nur einen schwachen Komplex ( $K_a = 52 \text{ M}^{-1}$ ). Dieses Ergebnis liefert einen zusätzlichen Beweis dafür, dass auch bei diesen großen Systemen die elektrostatischen Kräfte immer noch eine wichtige Rolle spielen. Denn die berechnete elektrostatische Potentialoberfläche zeigt, dass bei diesem Substrat der elektronenarme Charakter nicht besonders ausgeprägt ist.



**Abbildung 2.70:** Struktur von PYON (**82**) (links) und die mit Hilfe der quantenchemischen semiempirischen AM1-Methode entsprechende berechnete elektrostatische Potentialoberfläche (rechts). Die Farb-Kodierung reicht von -25 kcal/mol (rot) bis +25 kcal/mol (blau). Der MEP-Wert wurde an der markierten Stelle mit AM1 berechnet.<sup>[102]</sup>



### 2.1.6.7 Diskussion der Strukturen der Komplexe der molekularen Klammern **19b** und **19d** mit ausgedehnten PAH-Seitenwänden

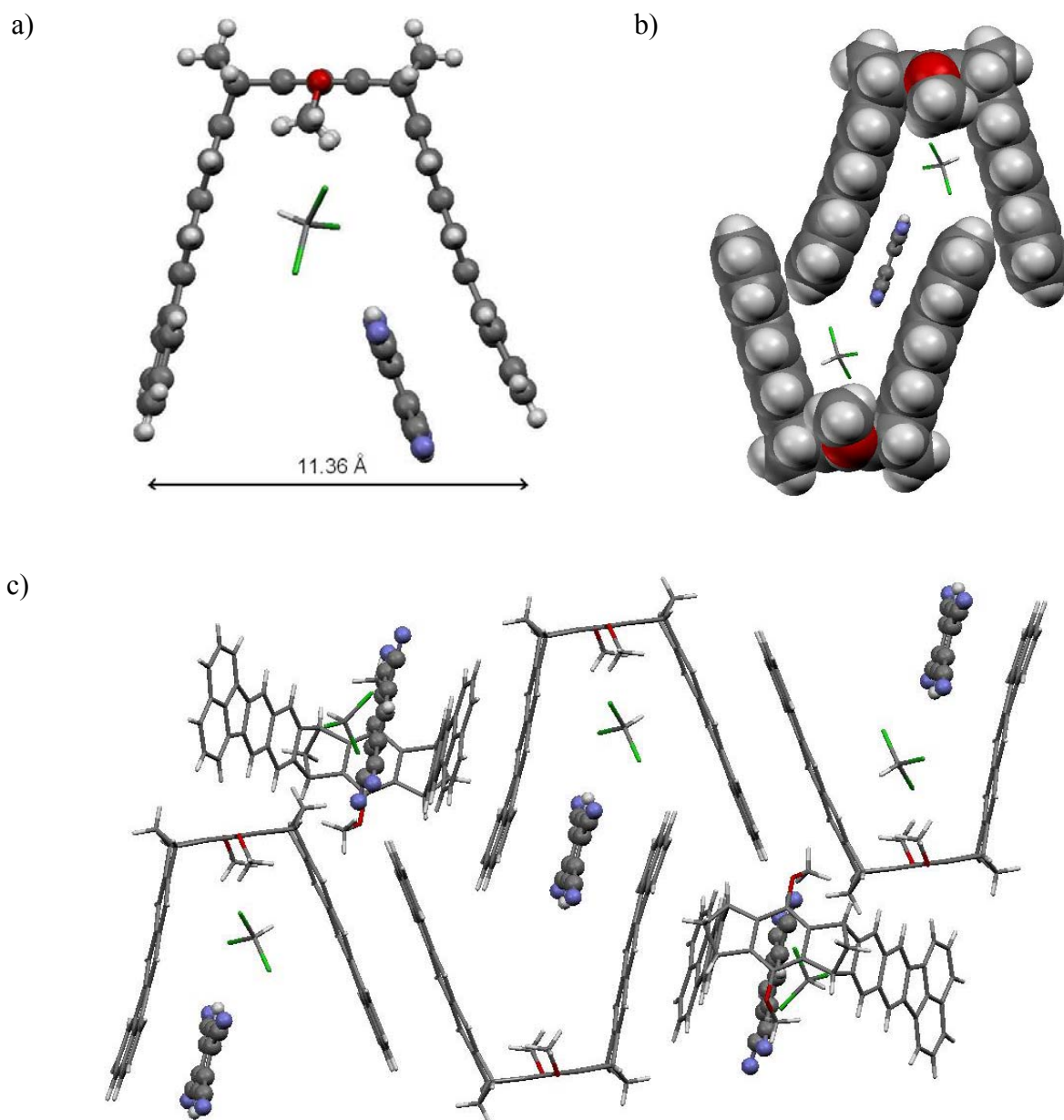
In früheren Arbeiten wurde bereits beobachtet, wie sich in Anwesenheit eines Substrates die Seitenwände der dimethylen-überbrückten Klammer so komprimieren können, dass es zur Ausbildung von  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit dem Substrat kommt.<sup>[84, 86]</sup> Für die Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammer wurden keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle aus (1:1)-Komplexe erhalten, die uns zeigen können, wie die Klammer sich tatsächlich an das Substrat anpassen kann. Jedoch zeigt sich nach der für Klammer **19b** erhaltenen Kristallstruktur die eindrucksvolle Flexibilität der Klammern des Typs **19** mit Benzo-[*k*]-fluoranthen-Seitenwänden.

Die Position, die ein Substrat in einem Komplex einnimmt, ist von großem Interesse. Einen Aufschluss über die Komplexstrukturen kann man hauptsächlich wie folgt erhalten.

Zum einen geben uns die Kristallstrukturen wertvolle Informationen über die Struktur der Komplexe im Festkörper.<sup>[26]</sup> Durch Vergleich dieser Kristallstrukturen mit den experimentellen  $\Delta\delta_{\max}$ -Werten und Kraftfeld-Rechnungen kann man Schlüsse bezüglich der Komplexstrukturen in Lösung ziehen. Zum anderen ist es auch möglich, die chemischen Verschiebungen der Komplex-Protonen unter Verwendung quantenchemischer Methoden zu berechnen.<sup>[87, 144-146]</sup> Als Startgeometrien für die quantenschemischen Berechnungen können die aus Monte-Carlo-Konformer-Suchen erhaltenen Minimumstrukturen verwendet werden. Durch Vergleich der experimentellen mit den berechneten Werten kann man Schlüsse bezüglich der Komplexstrukturen ziehen.

Liegen weder Kristallstrukturdaten noch NMR-Berechnungen vor, dann müssen die Strukturen der Komplexe aus den  $^1\text{H}$ -Sättigungsverschiebungen  $\Delta\delta_{\max}$  und aus den Monte-Carlo-Konformer-Suchen abgeleitet werden. Vor allem durch den Vergleich der ermittelten  $^1\text{H}$ -Sättigungsverschiebungen  $\Delta\delta_{\max}$  mit denen anderer Komplexe, deren Kristallstrukturen bekannt sind, können wichtige Schlüsse bezüglich der Komplexstrukturen gezogen werden. Das Kraftfeld, das die Minimumstrukturen liefert, die am Besten mit den Kristallstrukturen übereinstimmen, wurde durch Vergleich einiger aus Kristallstrukturanalysen bekannten Komplexe mit den Ergebnissen aus Monte-Carlo-Konformer-Suchen unter Anwendung unterschiedlicher Kraftfelder ermittelt. So wurde festgestellt, dass Amber\* den Abstand zwischen den Enden der Seitenwände am Besten wiedergibt.<sup>[86]</sup> Folglich wurden die Strukturen der Komplexe unter Verwendung dieses Kraftfelds untersucht.<sup>[132, 133]</sup>

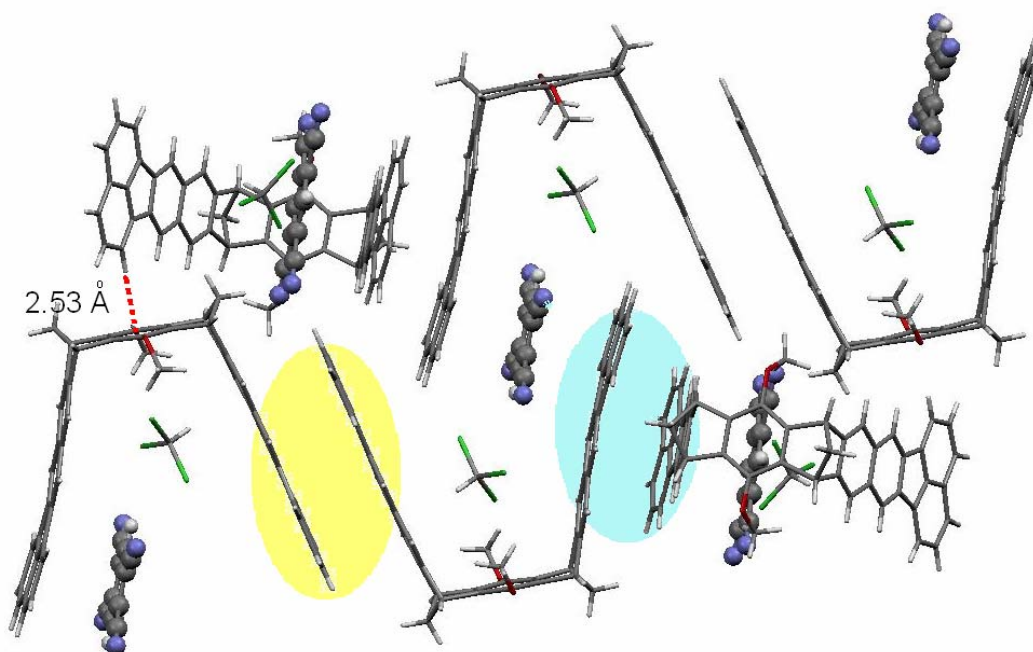
Zur Modellierung der Komplexstrukturen werden in dieser Arbeit Monte-Carlo-Konformer-Suchen unter Verwendung von Kraftfeldern in Kombination mit den in den  $^1\text{H}$ -NMR-Titrations bestimmten Sättigungsverschiebungen der Substratprotonen verwendet. Zur Diskussion der Struktur des TCNB-Komplexes der Dimethoxy-Benzo- $[k]$ -fluoranthen-Klammer **69**@**2**·**19d** wird die für diesen Komplex erhaltene Einkristallstrukturanalyse wichtige Erkenntnisse beitragen.



**Abbildung 2.71:** Kristallstruktur des Komplexes **69**@**2**·**19d**. Drei Ausschnitte des Kristallgitters.

Abbildung 2.71 zeigt drei Ausschnitte des Kristallgitters von dem Komplex **69@2·19d**, der mit der monoklinen Raumgruppe C2/c beschrieben werden kann. Die TCNB-Moleküle befinden sich jeweils zwischen zwei ineinander verzahnten Klammern. In jeder Klammerkavität befindet sich außerdem jeweils ein Chloroformmolekül (Ausschnitt b)). Im Ausschnitt a) wird der Abstand zwischen dem C3-Atom und seinem gegenüberliegenden symmetrischen Äquivalent dargestellt, der 11.36 Å beträgt. Der interplanare Winkel zwischen den Ebenen der Benzo-[*k*]-fluoranthren-Seitenwände liegt bei 37.9 °. Der gemittelte Abstand zwischen dem TCNB-Molekül und den Benzo-[*k*]-fluoranthren-Seitenwänden beträgt 3.47 Å und ist damit vergleichbar groß wie der Abstand der aromatischen Schichten im Graphit (3.35 Å).<sup>[147]</sup>

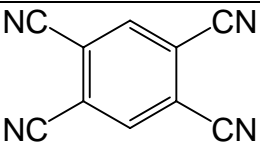
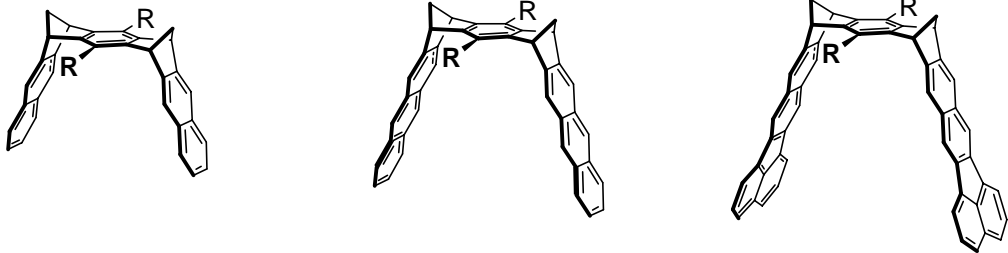
In einer genaueren Untersuchung des Kristallgitters werden zahlreiche Wechselwirkungen erkannt, die für die gefundene räumliche Anordnung verantwortlich sind. In Abbildung 2.72 wird die CH- $\pi$ -Wechselwirkung, die zwischen dem Wasserstoffatom H-7 und dem Benzolring der zentralen "Spacer"-Einheit besteht, mit einer roten gestrichelten Linie markiert. Der Abstand entspricht 2.53 Å.



**Abbildung 2.72:** Kristallstruktur von **69@2·19d**. Die CH- $\pi$ -Wechselwirkung zwischen zwei molekularen Klammern ist mit einer roten gestrichelten Linie markiert. Die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Seitenwänden von zwei antiparallel angeordneten, molekularen Klammern wird in gelb und die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Seitenwänden von zwei senkrecht angeordneten, molekularen Klammern in blau hervorgehoben.

Zusätzlich befindet sich eine Seitenwand jeder Klammer antiparallel und die andere senkrecht zu den Seitenwänden der daneben liegenden Klammern positioniert (Abbildung 2.72). Der gemittelte Abstand zwischen den Ebenen der zwei antiparallel angeordneten Seitenwände beträgt 3.46 Å (Abbildung 2.72, in gelb hervorgehoben), und der Winkel zwischen den Ebenen dieser Seitenwände liegt bei 0.51 °. Zwischen den Seitenwänden der zwei senkrecht angeordneten Klammern beträgt der gemittelte Abstand 3.47 Å (Abbildung 2.72, in blau hervorgehoben). Der Winkel zwischen den Ebenen dieser Seitenwände beträgt 1.85 °.

**Tabelle 2.15:** Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $M^{-1}$ ] und  $^1H$ -NMR-Sättigungsverschiebungen  $\Delta\delta_{\max}$  [ppm] der Rezeptoren **6b**, **9b** und **19b** mit dem Substrat TCNB **69** in  $CDCl_3$  bei 25 °C.

Substrat						
 TCNB ( <b>69</b> )						
Rezeptor						
 b: R = OAc; d: R = OMe						
	<b>6b</b>	<b>6d</b>	<b>9b</b>	<b>9d</b>	<b>19b</b>	<b>19d</b>
$K_a$	140 <sup>a)</sup>	<10 <sup>a)</sup>	690	220	918	157 (1:1) 436 (2:1)
$\Delta\delta_{\max}$ H	3.40	-	4.14	3.97	3.84	3.49 (1:1) 2.38 (2:1)

a) ermittelt bei 21 °C.

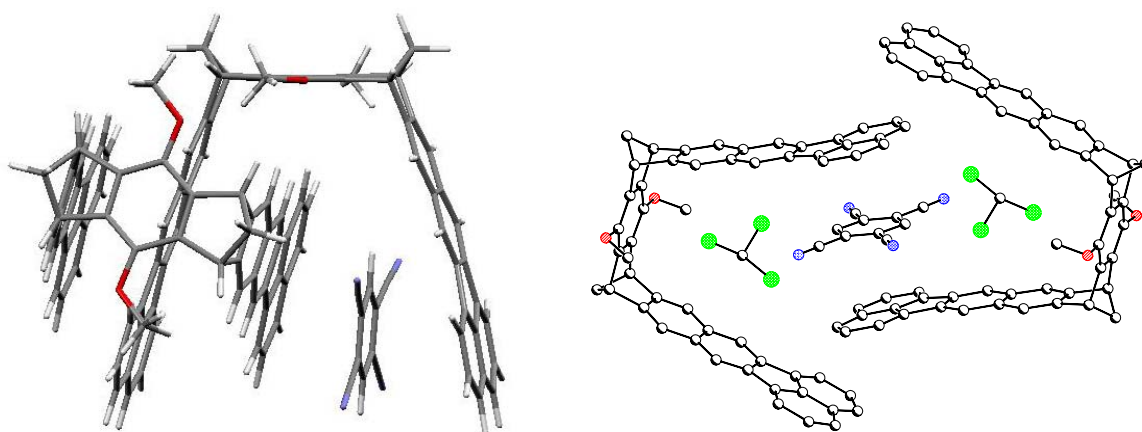
In Tabelle 2.15, Tabelle 2.16 und Tabelle 2.17 sind die Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $M^{-1}$ ] und die  $^1H$ -NMR-Sättigungsverschiebungen  $\Delta\delta_{\max}$  [ppm] der TCNB-, TCNQ- bzw. KS-Protonen der Komplexe der Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammern **19b** und **19d** im Vergleich zu den Naphthalin-Klammern **6b** und **6d** und den Anthracen-Klammern **9b** und **9d** in  $CDCl_3$  bei 25 °C angegeben.

Als Grundlage zur Strukturdiskussion des TCNB-Komplexes **69@2·19d** dient die Kristallstrukturanalyse dieses Komplexes.

Wie im Kapitel 2.1.6.5 schon erklärt wurde, bildet die Klammer **19d** nicht so stabile Komplexe wie die Klammer **19b**. Für TCNB wurde jedoch eine Besonderheit beobachtet, nämlich dass die Datenauswertung der  $^1\text{H}$ -NMR-Titration mit dem Programm HOSTEST auf eine gemischte Komplexstöchiometrie (1:1) und (2:1) hinweist. Dieses Ergebnis wurde zusätzlich mit einem Job-Plot bestätigt (vgl. Kapitel 2.1.6.1). Der erhaltene  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Wert für den (1:1)-Komplex liegt mit 3.49 ppm im Bereich der anderen (1:1)-Komplexe. Für den (2:1)-Komplex hingegen wird ein deutlich kleinerer  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Wert ermittelt (2.38 ppm).

Komplexe mit einer (2:1)-Stöchiometrie wurden in früheren Arbeiten bereits beobachtet, allerdings nicht für die dimethylen-überbrückten Klammern mit einer zentralen Benzol-"Spacer"-Einheit, sondern für offenere Rezeptoren (vgl. Kapitel 2.1.6.8).

Auf die (2:1)-Stöchiometrie wurden wir zum ersten Mal aufmerksam nach dem Ergebnis der Kristallstrukturanalyse des Komplexes **TCNB@2·19d**, der eine nahezu "perfekte" Packung aufweist (Abbildung 2.73, rechts). Obwohl die Kristalle aus einer ca. (1:1)-Rezeptor/Substrat Chloroform-Lösung gewonnen wurden, zeigt die Kristallstruktur eine reine (2:1)-Komplexstöchiometrie. In diesem Komplex lagert sich das Substrat in dem untersten von den Methoxy-Gruppen nicht abgeschirmten Bereich des Rezeptors ein, wodurch die Umorientierung der Substituenten nicht nötig ist.



**Abbildung 2.73:** Die in einer Monte-Carlo-Konformerensuche (MacroModel 6.5, Amber\*, 5000 Strukturen)<sup>[132, 133]</sup> ermittelte Minimumstruktur des Komplexes **69@2·19d** (links). Kristallstruktur des Komplexes **69@2·19d** (rechts).

Durch die größere Kavität kann sich zwischen Rezeptor und Substrat noch ein zweiter Rezeptor einlagern, was dadurch begünstigt wird, da es so zu einer weiteren attraktiven

Wechselwirkungen kommt, ohne dass eine so große energetisch ungünstige Kompression der Seitenwände erfolgen muss. Der Seitenabstand im Komplex beträgt 11.36 Å, was lediglich eine Kompression von nur 2 Å entspricht, da der berechnete Gleichgewichtsabstand für die "leere" Klammer **19d** 14.21 Å beträgt. Der interplanare Winkel zwischen den Ebenen der Benzo-[*k*]-fluoranthren-Einheiten im Komplex liegt bei 37.9 °; 13.1 ° weniger als der Wert, der bei der berechneten Struktur der reinen Klammer gefunden wird (51.0 °). Die Kompression der Seitenwände bei der Ausbildung des (2:1) Komplexes **69@2·19d** erfordert eine Energie von nur 0.4 kcal/mol, die sicherlich durch den Energiegewinn bei der Ausbildung attraktiver  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen überkompensiert wird (vgl. Kapitel 2.1.5.1). Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber\*, 5000 Strukturen) ermittelte Struktur minimaler Energie des Komplexes **69@2·19d** entspricht der Struktur eines (2:1)-Komplexes, in dem das Substrat zwischen zwei ineinander verzahnten Klammern positioniert ist (Abbildung 2.73, links). Obwohl die relative Orientierung beider Rezeptoren in der berechneten und der Kristallstruktur voneinander abweicht, sieht man in beiden Fällen, dass sich das Substrat tatsächlich weiter unten in der Klammerkavität einlagert, wodurch es nicht zu der CH- $\pi$ -Wechselwirkung mit der zentralen "Spacer"-Einheit kommen kann. Dies steht im Einklang mit dem kleineren  $\Delta\delta_{\max}$ -Wert für TCNB im (2:1)-Komplex und spricht dafür, dass eine solche Struktur auch in Lösung vorliegt. Die Struktur des (1:1)-Komplexes wird für den Komplex der Diacetatklammer **19b** diskutiert, da diese Klammer mit TCNB **69** einen reinen (1:1)-Komplex bildet, der deutlich stabiler ist.

Als Grundlage zur Strukturdiskussion des TCNB-Komplexes **69@19b** dienen die vorhandenen Kristallstrukturanalysen der Komplexe **69@6b**, **69@6c** und **69@9c** (Abbildung 2.74 und Abbildung 2.75).

In der Kristallstruktur für den Cokristall der diacetat-substituierten Klammer **6b** und TCNB **69** befindet sich der Gast **69** außerhalb der Klammerkavität (Abbildung 2.74).

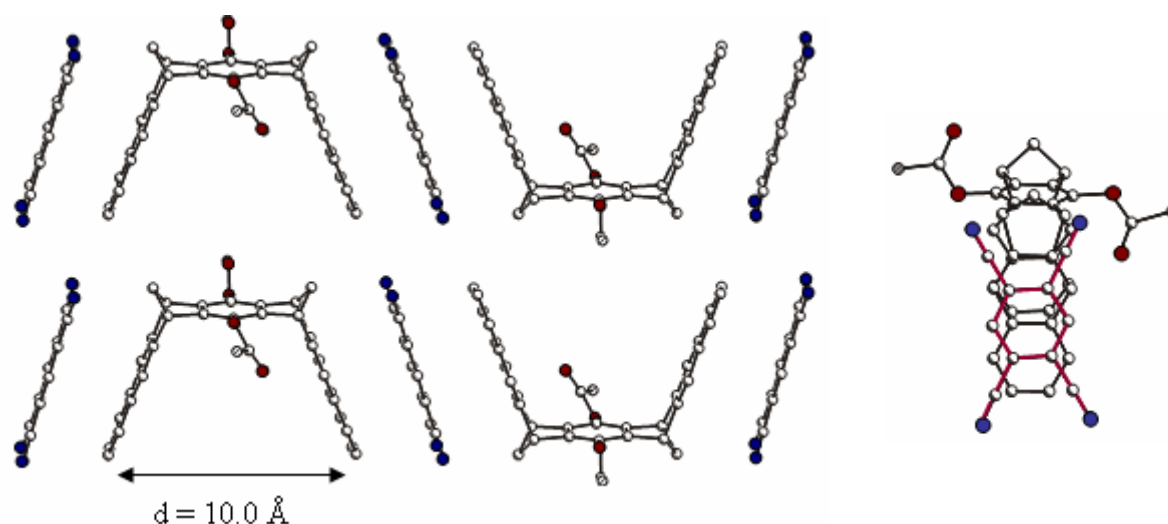
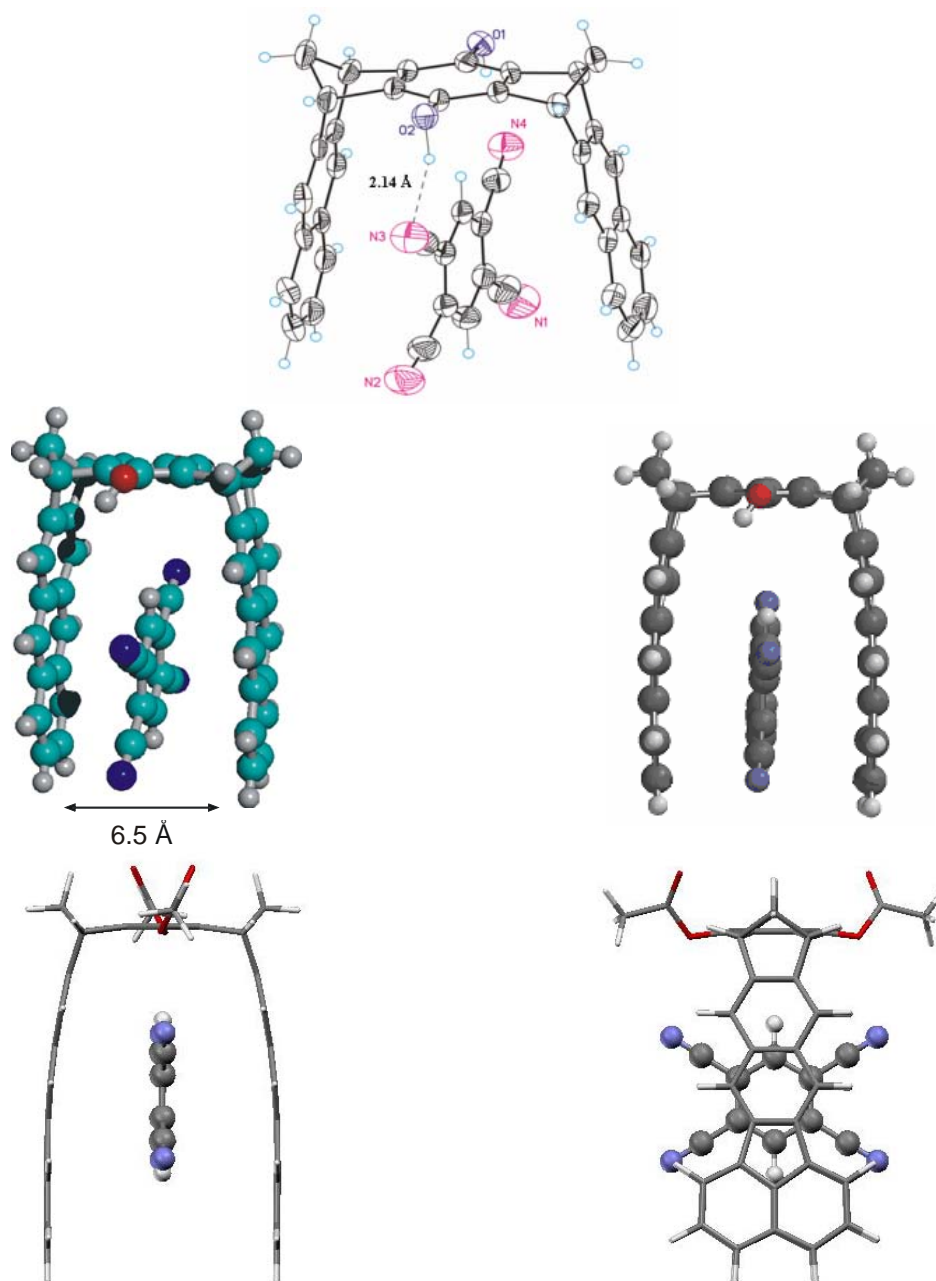


Abbildung 2.74: Kristallstrukturanalyse des Komplexes **69@6b**.<sup>[84]</sup>

Der erhaltene  $\Delta\delta_{\max}$ -Wert (3.40 ppm) spricht aber für eine Komplexstruktur, in der das Substrat in der Kavität positioniert ist. Eine solche Komplexstruktur wurde nämlich für den Komplex der Hydrochinon-Naphthalin-Klammer **6c** mit TCNB **69** gefunden. Der in  $\text{CDCl}_3$ -Lösung erhaltene  $\Delta\delta_{\max}$ -Wert für diesen Komplex **69@6c** beträgt 3.57 ppm.<sup>[84]</sup> Später zeigte der TCNB-Komplex der Anthracen-Klammer **9c** eine ähnliche Kristallstruktur (Abbildung 2.75, oben und mitte).<sup>[86]</sup>

Der ermittelte  $\Delta\delta_{\max}$ -Wert für TCNB **69** im Komplex mit der Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammer **19b** liegt im selben Bereich wie die Komplexe mit den anderen dimethylen-überbrückten Klammern. Aus diesem Grund wird angenommen, dass die Struktur des Komplexes **69@19b** den Strukturen der Komplexe **69@6c** und **69@9c** ähnelt. Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber\*, 5000 Strukturen) ermittelte Minimumstruktur des Komplexes **69@19b** stimmt auch mit einer solchen Struktur überein (Abbildung 2.75, unten).

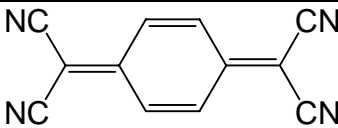
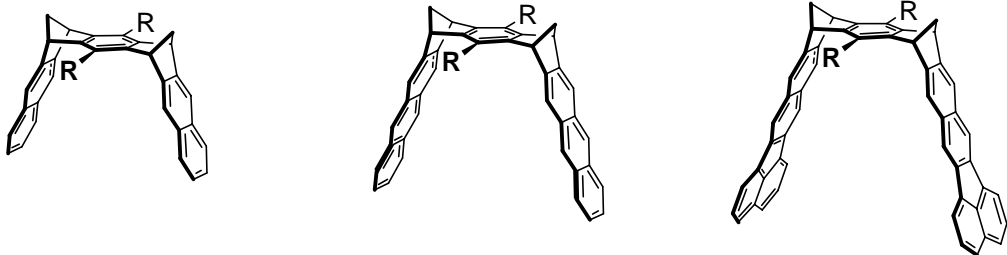


**Abbildung 2.75:** Kristallstruktur des (1:1)-Komplexes **69@6c** (oben).<sup>[84]</sup> Kristallstruktur des (1:1)-Komplexes **69@9c** (mitte links).<sup>[86]</sup> Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber\*, 5000 Strukturen)<sup>[132, 133]</sup> ermittelte Minimumstruktur des Komplexes **69@9c** (mitte rechts)<sup>[86]</sup> und des Komplexes **69@19b**, Seitenansicht (unten links) und Frontansicht (unten rechts).

In der berechneten Struktur nimmt TCNB die Position in der Klammerkavität ein, die die Ausbildung einer CH- $\pi$ -Wechselwirkung mit dem Benzolring der zentralen "Spacer"-Einheit ermöglicht. So können die ausgedehnten Seitenwände, die weiter unten liegen, nicht vollumfänglich genutzt werden.



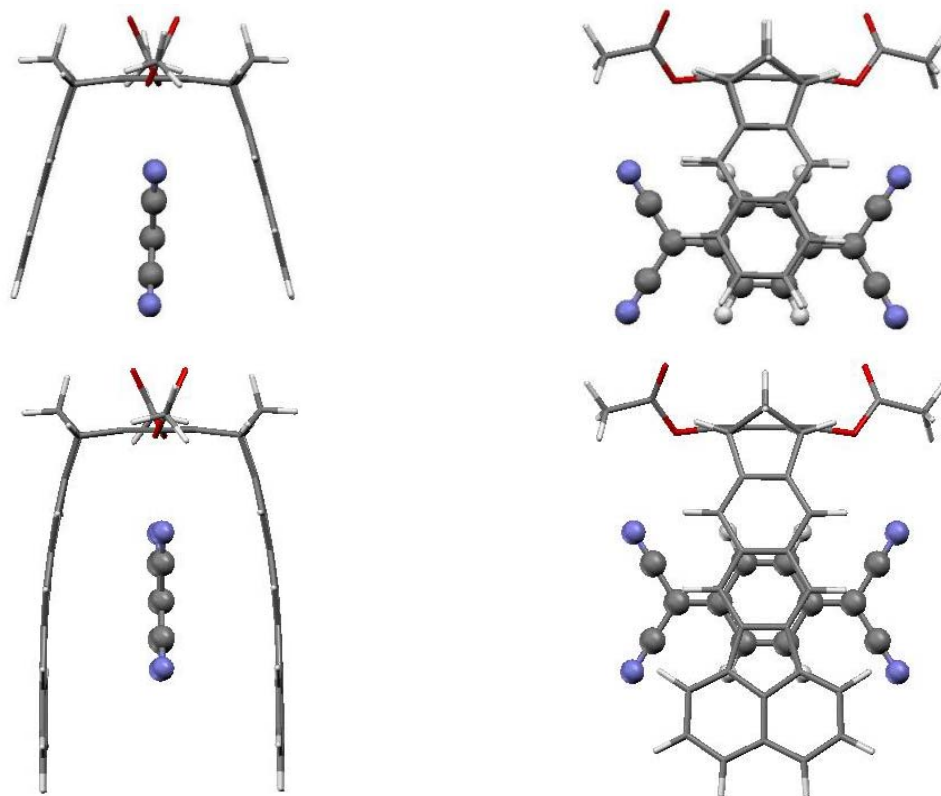
**Tabelle 2.16:** Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $M^{-1}$ ] und  $^1H$ -NMR-Sättigungsverschiebungen  $\Delta\delta_{\max}$  [ppm] der Rezeptoren **6b**, **9b** und **19b** mit dem Substrat TCNQ **70** in  $CDCl_3$  bei 25 °C.

Substrat						
 TCNQ (70)						
Rezeptor						
 b: R = OAc; d: R = OMe						
	6b	6d	9b	9d	19b	19d
$K_a$	30 <sup>a)</sup>	k. K. <sup>a)</sup>	130	40	564	117 (1:1) 229 (2:1)
$\Delta\delta_{\max}$ H	2.97	-	2.36	1.28	2.67	2.88 (1:1) 2.76 (2:1)

a) ermittelt bei 21 °C.

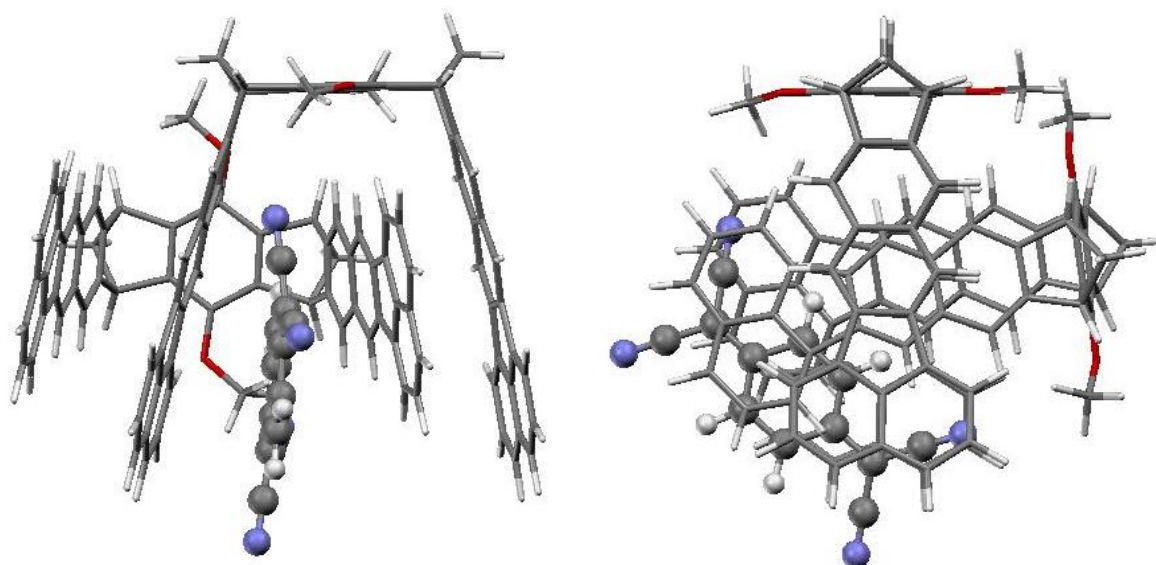
Die ermittelten  $\Delta\delta_{\max}$ -Werte für TCNQ **70** im Komplex mit der Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammer **19b** und im Komplex mit der Naphthalin-Klammer **6b** liegen im selben Bereich (2.67 bzw. 2.97 ppm). Aus diesem Grund wird angenommen, dass die Struktur des Komplexes **70@19b** der des Komplexes **70@6b** ähnelt. Von diesen Komplexen wurden aber keine Kristallstrukturen erhalten, die als Grundlage zur Komplexstruktur-Diskussion dienen könnten. Hier muss die Struktur des Komplexes aus den  $^1H$ -Sättigungsverschiebungen  $\Delta\delta_{\max}$  und aus einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche abgeleitet werden. Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber\*, 5000 Strukturen) ermittelte Minimumstruktur des Komplexes **70@19b** zeigt, dass sich das Gastmolekül waagrecht in der Klammerkavität befinden sollte, wo es nicht zu einer direkten CH- $\pi$ -Wechselwirkung mit der Benzol-"Spacer"-Einheit kommen kann (Abbildung 2.76). Diese Struktur stimmt mit den gefundenen im Vergleich zu den der TCNB-Komplexe, kleineren  $\Delta\delta_{\max}$ -Werten überein, denn die zur zentralen Benzol-"Spacer"-Einheit weisenden TCNQ-Protonen befinden sich nicht so optimal im Anisotropiekegel des Benzolrings dieser "Spacer"-Einheit. Es sei hier nur nochmals daran erinnert, dass die dynamische Prozesse der Wirt-Gast-Dissoziation und

Gastrotation innerhalb der Wirtkavität rasch bezüglich der "NMR-Zeitskala" verlaufen, so dass die beobachteten chemischen  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen der Gastprotonen im Komplex jeweils Mittelwerte der Signale der im Komplex magnetisch nicht-äquivalenten Protonen darstellen.



**Abbildung 2.76:** Mit dem MMFF94-Kraftfeld<sup>[102, 105]</sup> optimierte Struktur des Komplexes **TCNQ@6c** (oben). Die in einer Monte-Carlo-Konformerensuche (MacroModel 6.5, Amber\*, 5000 Strukturen)<sup>[132, 133]</sup> ermittelte Minimumstruktur des Komplexes **70@19b** (unten).

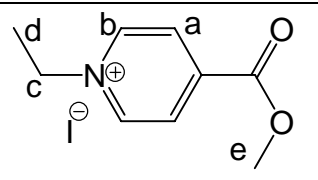
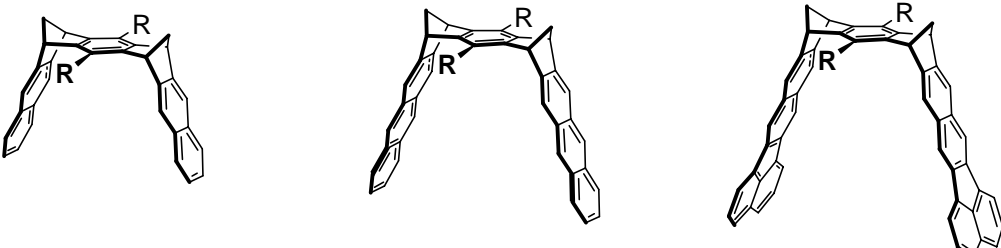
Die Datenauswertung mit dem Programm HOSTEST der  $^1\text{H}$ -NMR-Titration des Komplexes der Klammer **19d** mit TCNQ **70**, deutet, wie bei TCNB **69**, auf eine gemischte Komplexstöchiometrie (1:1) und (2:1) hin. Die erhaltenen  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Werte für den (1:1)-Komplex und für den (2:1)-Komplex liegen mit 2.76 bzw. 2.88 ppm im Bereich der anderen (1:1)-Komplexe. Von diesem Komplex konnten keine Kristalle erhalten werden, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Deswegen muss hier die Struktur des Komplexes aus den  $^1\text{H}$ -Sättigungsverschiebungen  $\Delta\delta_{\text{max}}$  und aus einer Monte-Carlo-Konformerensuche abgeleitet werden.



**Abbildung 2.77:** Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber\*, 5000 Strukturen)<sup>[132, 133]</sup> ermittelte Minimumstruktur des Komplexes **70@2-19d**. Links Seiten-, rechts Frontansicht.

Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber\*, 5000 Strukturen) ermittelte Minimumstruktur des Komplexes liefert ein mit dem (2:1)-TCNB-Komplex vergleichbares Ergebnis. Abbildung 2.77 zeigt zwei Ansichten der berechneten Komplexstruktur. Hier erkennt man, dass das Substrat die Position einnimmt, die einen maximalen Kontakt mit den terminalen Ringen der Seitenwände ermöglicht. Außerdem beträgt der Abstand zwischen den Seitenwänden in der berechneten Struktur 10.17 Å, was einer Komprimierung gegenüber des Gleichgewichtsabstandes der leeren Klammer von lediglich 3.24 Å entspricht. Diese Struktur steht im Einklang mit den ermittelten  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Werten. Danach befinden sich die TCNQ-Protonen im (2:1)-Komplex, genau wie beim (1:1)-Komplex, nicht direkt im Anisotropiekegel des Benzolringes der zentralen "Spacer"-Einheit. Somit ist in beiden Fällen die maximale induzierte chemische Verschiebung der Gastprotonen hauptsächlich auf die Wirkung der Klammer-Seitenwände zurückzuführen, was die ähnliche Werte erklärt. Die Struktur des (1:1)-Komplexes wurde schon für den Komplex der Diacetatklammer **19b** diskutiert, die mit TCNQ **70** einen reinen (1:1)-Komplex bildet, der deutlich stabiler ist.

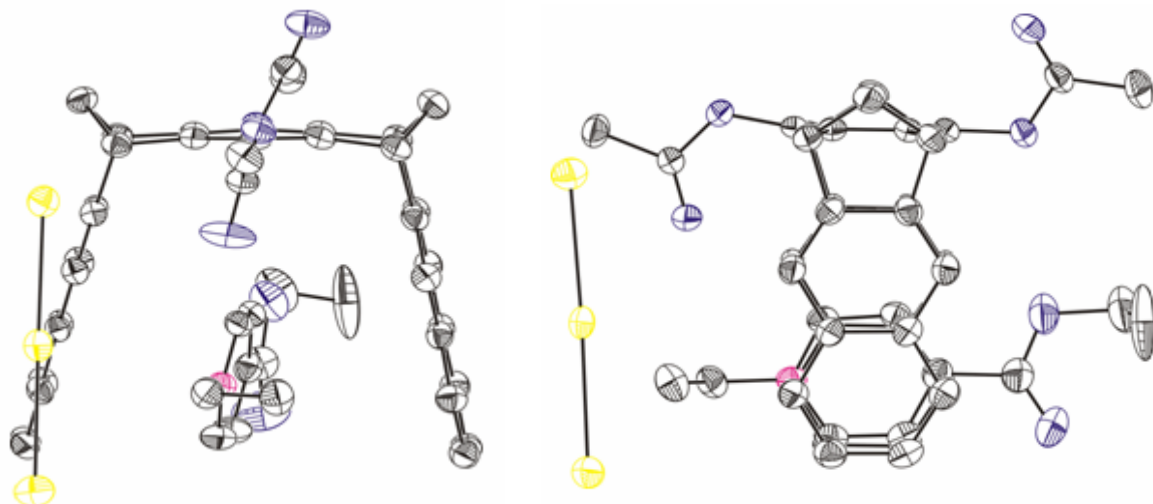
**Tabelle 2.17:** Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $M^{-1}$ ] und  $^1H$ -NMR-Sättigungsverschiebungen  $\Delta\delta_{\max}$  [ppm] der Rezeptoren **6b**, **9b** und **19b** mit dem Substrat KS **71** in  $CDCl_3$  bei 25 °C.

Substrat						
 <p style="text-align: center;">KS (<b>71</b>)</p>						
Rezeptor						
 <p style="text-align: center;">b: R = OAc; d: R = OMe</p>						
	<b>6b</b>	<b>6d</b>	<b>9b</b>	<b>9d</b>	<b>19b</b>	<b>19d</b>
$K_a$	140 <sup>a)</sup>	k.K.	360	90	475	50
$\Delta\delta_{\max}$	H <sub>a</sub>	1.82	1.70	0.96	1.85	3.75
	H <sub>b</sub>	2.40	2.47	1.27	2.13	3.43
	H <sub>c</sub>	1.59	-	1.63	2.04	1.65
	H <sub>d</sub>	-	1.36	0.43	1.71	1.36
	H <sub>e</sub>	-	0.15	0.14	0.89	0.80

a) ermittelt bei 21 °C.

Als Grundlage zur Strukturdiskussion der KS-Komplexe **71@19b** und **71@19d** dient die Kristallstrukturanalyse des Komplexes **71@6b** (Abbildung 2.78).

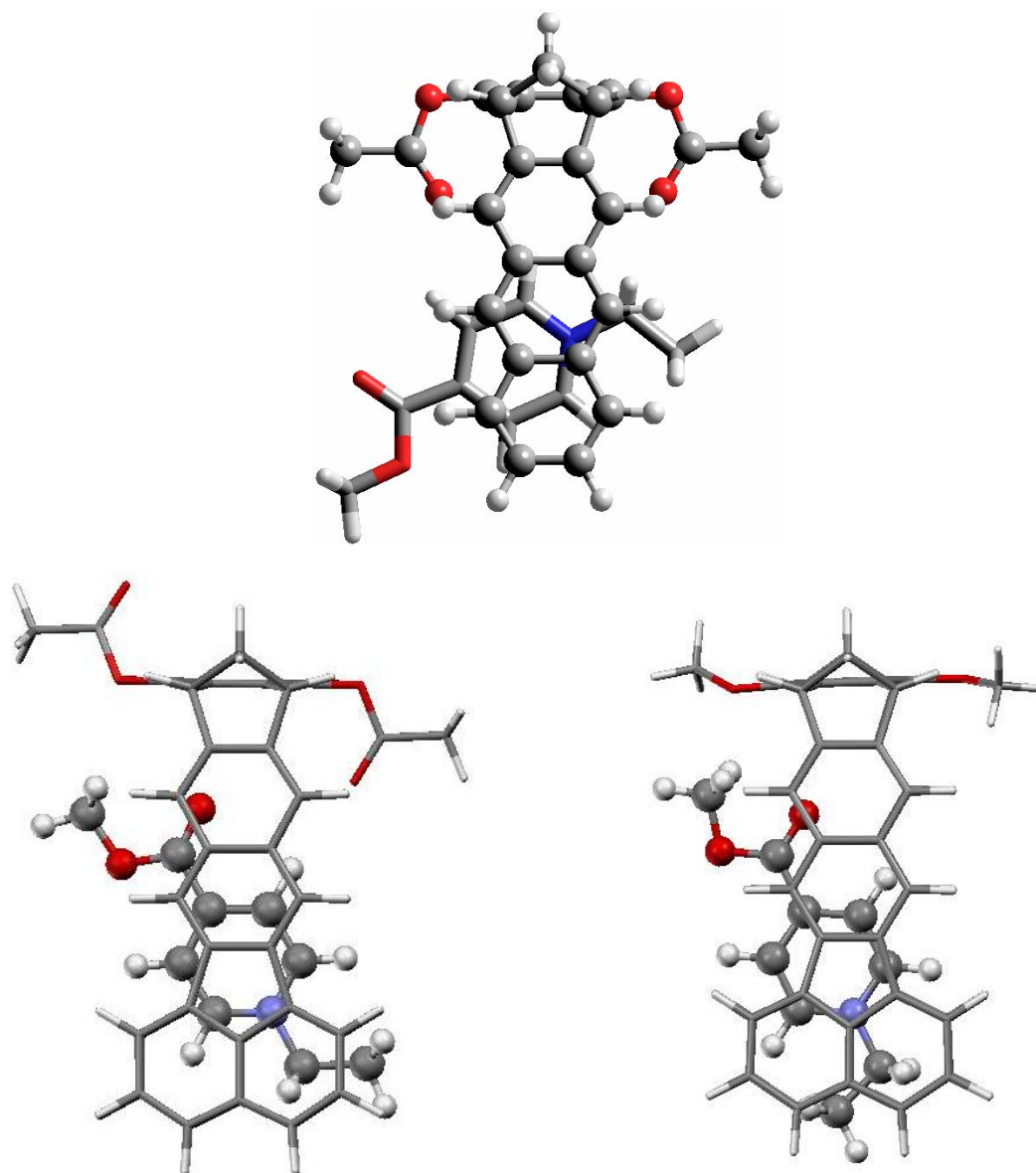
Sowohl die Klammer **19b**, als auch die Klammer **19d** bilden mit dem Kosower Salz **71** (1:1)-Komplexe. Offensichtlich ist das Substrat sterisch zu anspruchsvoll, wodurch es nicht zu der im (2:1)-Komplex so perfekten Packung kommen kann, wie es bei den Komplexen zwischen der dimethoxy-substituierten Klammer **19d** und TCNB **69** bzw. TCNQ **70** der Fall war.



**Abbildung 2.78:** Kristallstrukturanalyse des lösemittelfreien (1:1)-Komplexes **71@6b**.<sup>[84]</sup>

In den Komplexen zwischen dem Kosower Salz **71** und den Klammern **19b** und **19d** zeigen die Protonen H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub> und H<sub>c</sub> die größten  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Werte. Bei den Komplexen der Naphthalin-Klammern **6** und Anthracen-Klammern **9** mit diesem Substrat zeigt sich die gleiche Tendenz, wobei in diesen Komplexen der  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Wert für H<sub>c</sub> etwas kleiner ist. Aus der Kristallstrukturanalyse des Komplexes **71@6b** geht hervor, dass der Pyridiniumring sich in der Klammerkavität befindet, was die relativ großen  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Werte der Protonen H<sub>a</sub> und H<sub>b</sub> erklärt.

Wie schon angedeutet, zeigt das Proton H<sub>c</sub> in den Komplexen mit den Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammern **19b** und **19d** größere  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Werte. Im Komplex der Anthracen-Klammer **71@9b** wurde auch ein größerer  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Wert für H<sub>c</sub> ermittelt, im Vergleich zum Naphthalin-Klammer-Komplex **71@6b**. Zu diesen Ergebnissen liefern Monte-Carlo-Konformerens-Suchen eine Erklärung. In Abbildung 2.79 sind die berechneten Minimumstrukturen der Komplexe **71@9b**, **71@19b** und **71@19d** dargestellt.

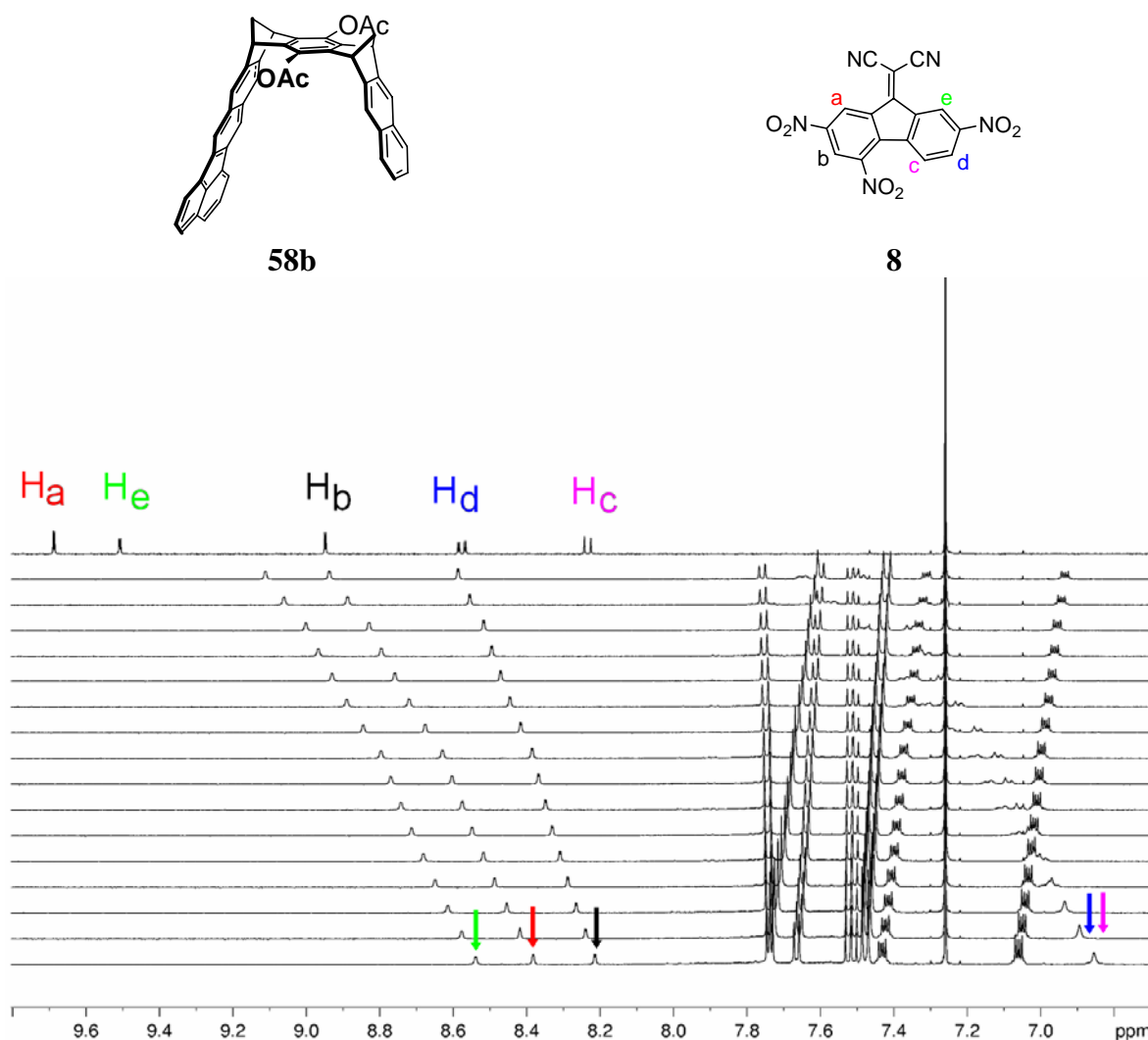


**Abbildung 2.79:** Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber\*, 5000 Strukturen)<sup>[132, 133]</sup> ermittelten Minimumstrukturen der Komplexe **71@19b** (unten links), **71@19d** (unten rechts) und **71@9b** (oben).

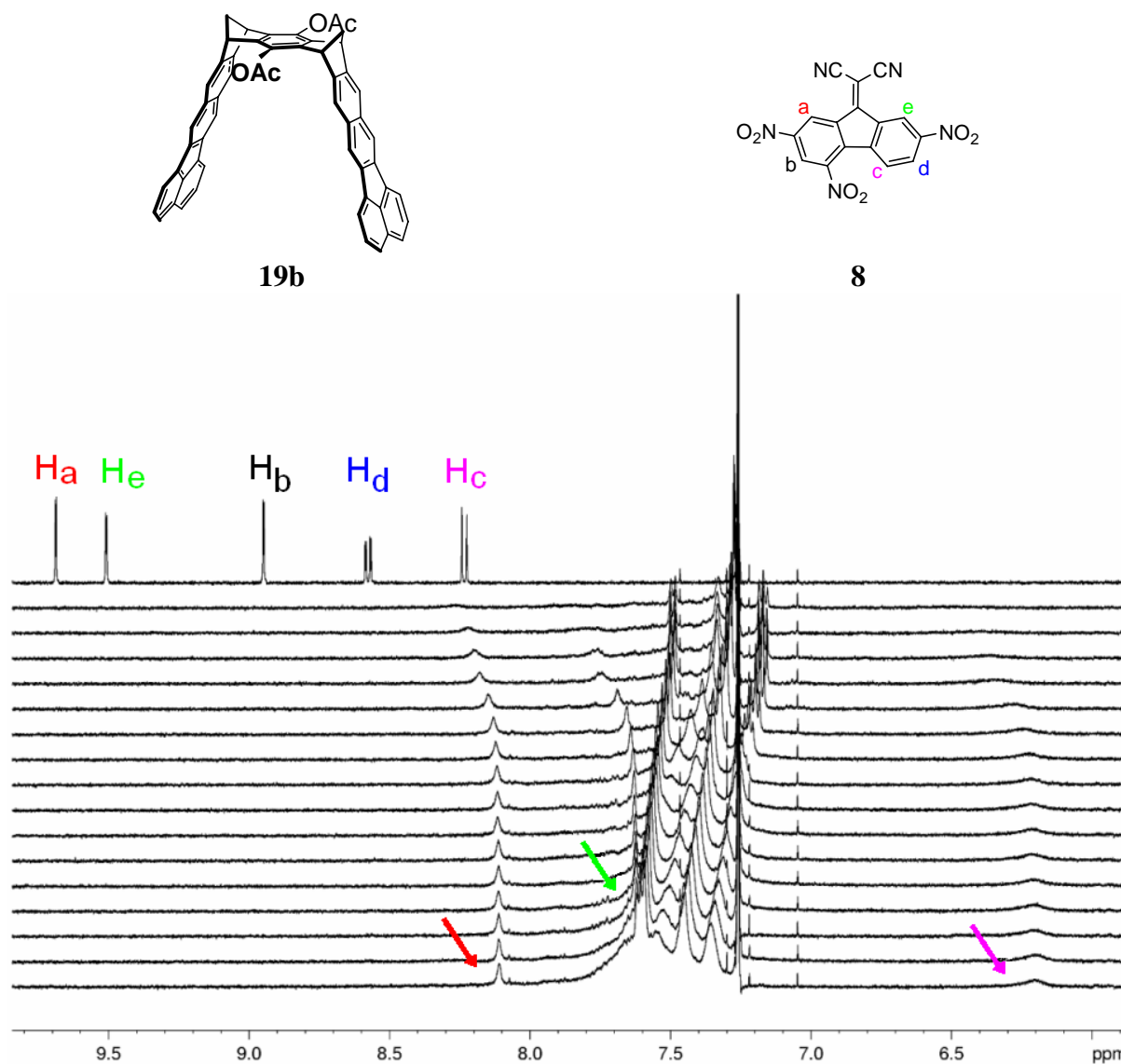
Es zeigt sich, dass, bedingt durch die ausgedehnten Seitenwände, der Gast eine schräge Position in der Klammerkavität einnehmen kann. Dadurch wird das Substrat **71** besser von der Kavität der Klammern umschlossen, wodurch alle Protonen gleichmässiger beeinflusst werden. Die im Vergleich zu Anthracen-Seitenwänden größeren Benzo-[*k*]-fluoranthren-Seitenwände der Klammern **19** umschließen das Kosower Salz deutlich besser, was auch den gefundenen, größeren  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Wert für das Proton H<sub>e</sub> erklärt.

Die Spektren der  $^1\text{H}$ -NMR-Titrations zwischen dem Gastmolekül TNF **8** und den Klammern **19b** und **58b** werden in Abbildung 2.80 und Abbildung 2.81 gezeigt.

Vergleicht man beide Ergebnisse, sieht man, dass der Effekt, den die Klammer **19b** auf das Gastmolekül **8** ausübt, viel stärker ist, als der der Klammer **58b**. In den Spektren der  $^1\text{H}$ -NMR-Titration der Klammer **19b** sind alle Signale deutlich breiter und auch die Signale der Klammer verändern sich erheblich (vgl. experimenteller Teil, Kapitel 4.3.1).



**Abbildung 2.80:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des freien Gastmoleküls TNF **8** (oben). Die sechzehn  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der  $^1\text{H}$ -NMR-Titration zwischen TNF **8** und der Klammer **58b**.

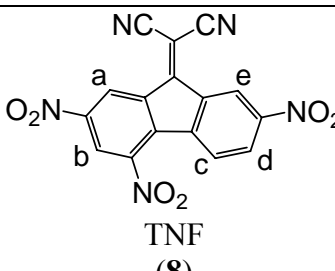
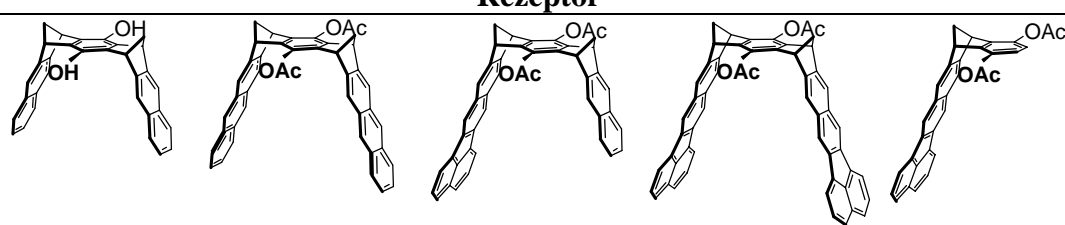


**Abbildung 2.81:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des freien Gastmoleküls TNF **8** (oben). Die sechzehn  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der  $^1\text{H}$ -NMR-Titration zwischen TNF **8** und der Klammer **19b**.

Die Assoziationskonstanten  $K_a [\text{M}^{-1}]$  und die  $^1\text{H}$ -NMR-Sättigungsverschiebungen  $\Delta\delta_{\text{max}} [\text{ppm}]$  der TNF **8**-Protonen der Komplexe der Benzo- $[k]$ -fluoranthen-Klammern **19b** und **19d** im Vergleich zu den Rezeptoren **6c**, **9b**, **58b** und **83b** in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25^\circ\text{C}$  sind in Tabelle 2.18 angegeben.



**Tabelle 2.18:** Strukturen der Rezeptoren **6c**, **9b**, **58b**, **19b** und **83b** und die entsprechenden Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $M^{-1}$ ] und  $^1H$ -NMR-Sättigungsverschiebungen  $\Delta\delta_{\max}$  [ppm] mit dem Substrat TNF **8** in  $CDCl_3$  bei 25 °C.

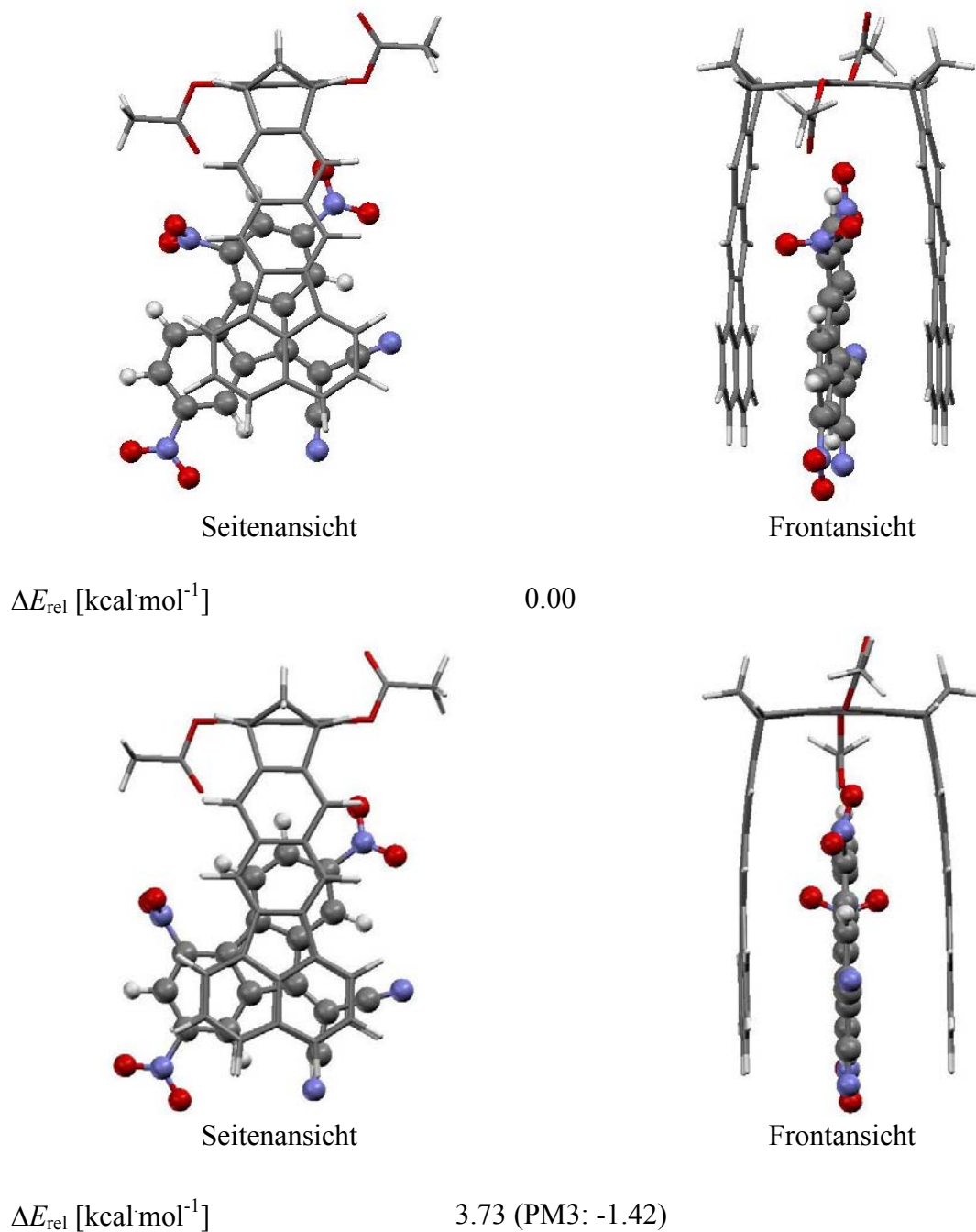
Substrat					
 <p style="text-align: center;">TNF (8)</p>					
Rezeptor					
					
	<b>6c*</b>	<b>9b</b>	<b>58b</b>	<b>19b</b>	<b>83b</b>
$K_a$	50 <sup>a)</sup>	570	611	$4.4 \cdot 10^5$	123
$\Delta\delta_{\max}$	H <sub>a</sub>	0.50	1.01	1.58	1.96
	H <sub>b</sub>	0.65	0.64	1.01	1.20
	H <sub>c</sub>	2.23	2.73	1.90	1.35
	H <sub>d</sub>	2.81	3.27	2.37	1.30
	H <sub>e</sub>	1.23	1.67	1.55	1.93

a) gemessen bei 21 °C. n.d.: nicht detektierbar. \* Die Assoziationskonstante des Komplexes **8@6b** wurde bisher nicht untersucht.

Von den TNF-Komplexen von **19b**, **58b** und **83b** konnten keine Kristalle erhalten werden, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Deswegen müssen hier die Strukturen der Komplexe aus den  $^1H$ -Sättigungsverschiebungen  $\Delta\delta_{\max}$  und aus Monte-Carlo-Konformerensuchen abgeleitet werden.

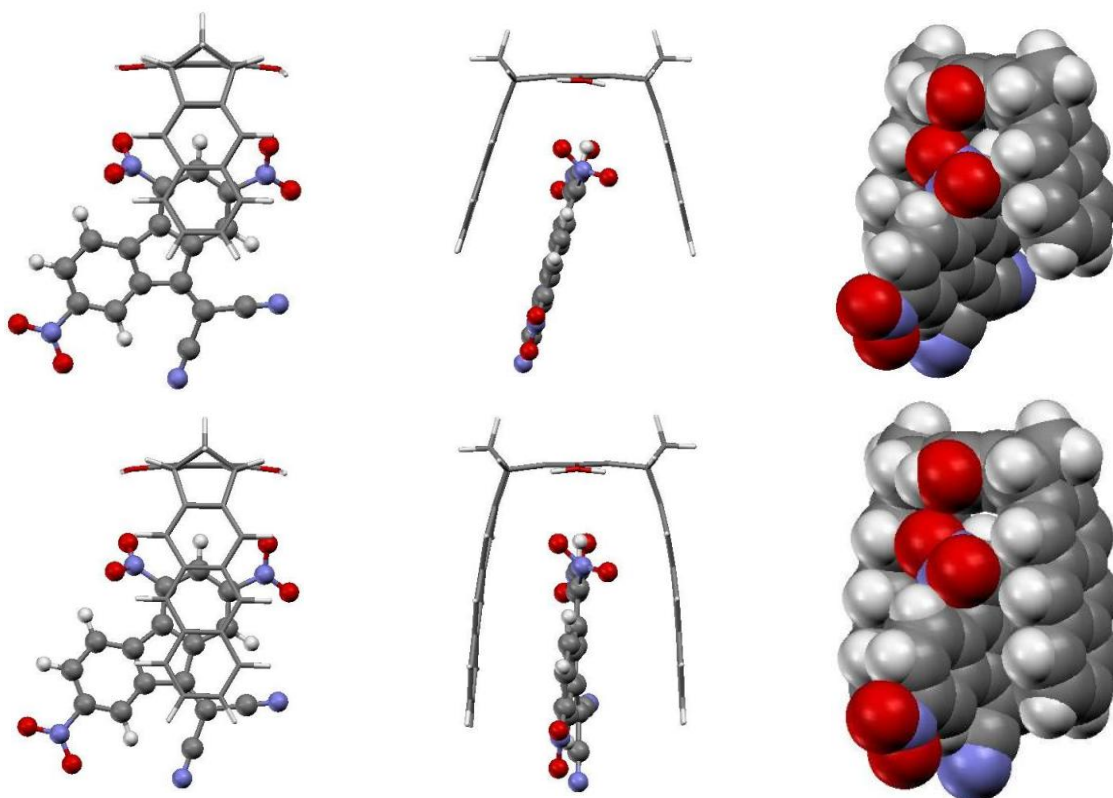
Obwohl sich mittels  $^1H$ -NMR-Titration die Bestimmung der Bindungskonstante für den Komplex TNF **8@19b** als sehr fehlerbehaftet herausstellte, geben uns die sehr genau zu bestimmenden  $\Delta\delta_{\max}$ -Werte gute Hinweise auf die Position des Substrates in der Klammerkavität. In den analogen TNF-Komplexen mit den Naphthalin- und Anthracen-Klammern **6c** und **9b** geben die großen  $\Delta\delta_{\max}$ -Werte für die Gastprotonen H<sub>c</sub> und H<sub>d</sub> den Hinweis, dass der mononitro-substituierte Ring bevorzugt in der Kavität eingelagert wird.<sup>[86]</sup> Für die Benzo-[k]-fluoranthren-Klammer werden vergleichbar große  $\Delta\delta_{\max}$ -Werte für alle bestimmbaren Protonen des Substrates TNF gefunden. Zusätzlich zu der Linienbreite kommt

es für die Protonen  $H_b$  und  $H_d$  offensichtlich zu einer Überlagerung mit den Signalen der Klammer **19b** im Komplex **8@19b**, was dazu führt, dass die Signale dieser Protonen nicht beobachtet werden und die entsprechenden  $\Delta\delta_{\max}$ -Werte nicht ermittelt werden können (Abbildung 2.81). Dies erschwert die Ableitung der Komplexstruktur, aber da auch für den Komplex TNF **8@19b** die für die Protonen  $H_c$  und  $H_e$  gefundenen  $\Delta\delta_{\max}$ -Werte größer sind als der von  $H_a$  und vergleichbar mit dem Komplex der Anthracen-Klammer TNF **8@9c**, ist dieser Befund ein Indiz, dass der mononitrosubstituierte Benzolring von **8** in der Klammerkavität eingelagert ist. Dieses Ergebnis stimmt nicht mit der Kraftfeldrechnung (MacroModel 6.5, Amber\*, 5000 Strukturen,  $\text{CHCl}_3$ ) überein, nach der der dinitrosubstituierte Benzolring in der Klammerkavität eingelagert ist und das Proton  $H_a$  auf die zentrale "Spacer"-Einheit der Klammer zeigen sollte. Nach dieser Kraftfeldrechnung sollte die Komplexstruktur mit dem mononitrosubstituierten Benzolring in der Klammerkavität, die mit den experimentellen  $^1\text{H}$ -NMR-Daten gut übereinstimmt, energetisch um 2.4 kcal/mol höher liegen als die Energieminimum-Struktur. Die Berechnung mit der semiempirischen PM3-Methode ohne Geometrieoptimierung führt zu einer Umkehr der relativen Stabilität dieser beiden Strukturen (Abbildung 2.82). Somit werden die Grenzen einfacher Kraftfeld-Rechnungen deutlich. Anhand der vorliegenden, experimentellen Werte und den durchgeführten Rechnungen kann kein endgültiger Schluss bezüglich der Struktur der Komplexe der Klammern **19** und TNF **8** gezogen werden. Trotzdem deutet alles darauf hin, dass der sterisch anspruchsvolle Gast durch die großen Seitenwände sehr gut umschlossen wird, was sich in den großen  $\Delta\delta_{\max}$ -Werten sowohl im mononitro- als auch im dinitrosubstituierten Ring widerspiegelt.



**Abbildung 2.82:** Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber\*, 5000 Strukturen)<sup>[132, 133]</sup> ermittelten Minimumstrukturen des Komplexes **8@19b**.

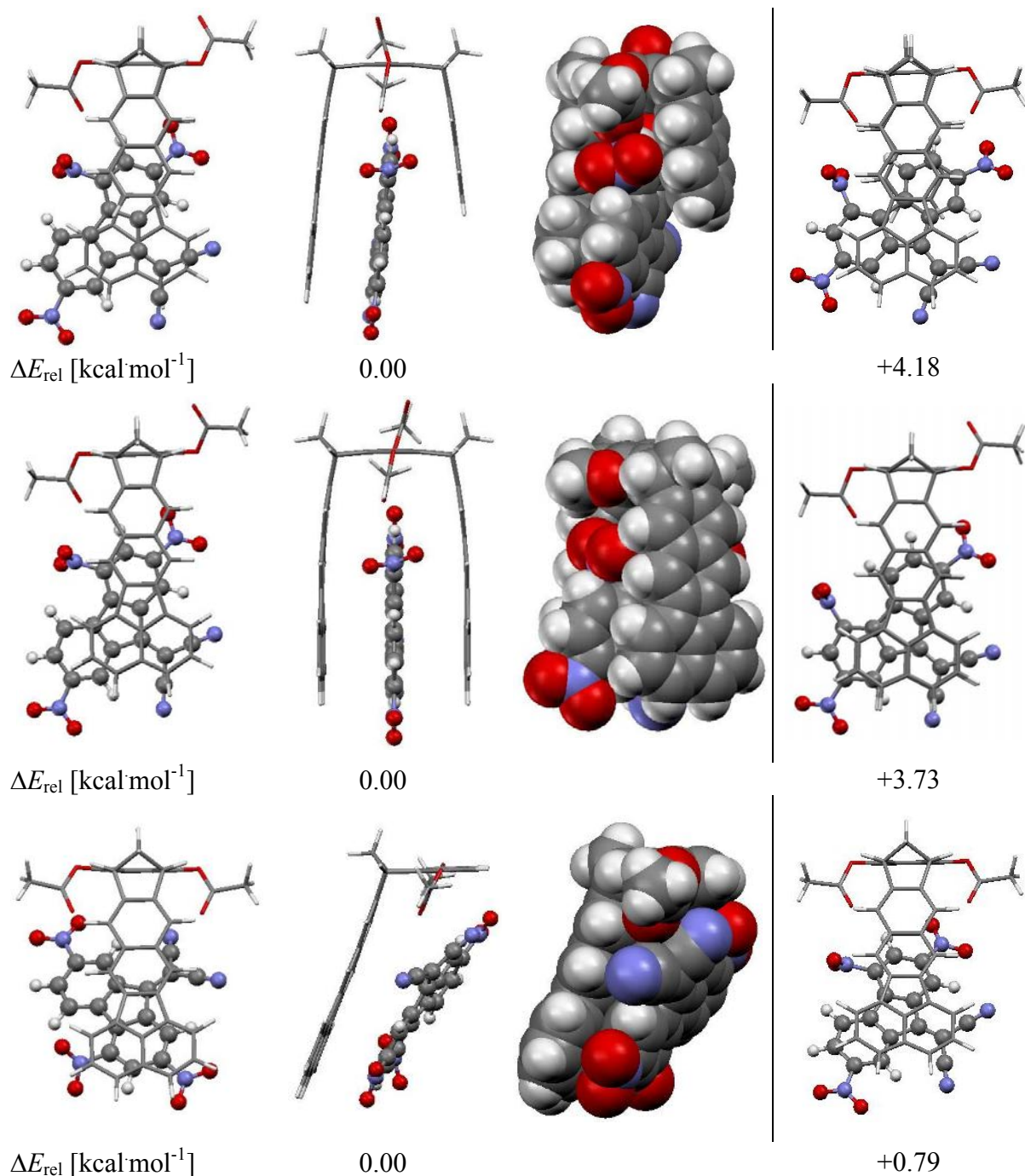
In Abbildung 2.83 und Abbildung 2.84 sind die Minimumstrukturen der Komplexe **8@6c**, **8@9c**, **8@58b**, **8@19b** und **8@83b** dargestellt. Aus dem Vergleich dieser Strukturen zeigt sich, wie die Ausdehnung der Seitenwände eine optimalere Umschließung des Substrates bewirkt.



**Abbildung 2.83:** Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber\*, 5000 Strukturen)<sup>[132, 133]</sup> ermittelten Minimumstrukturen der Komplexe **8@6c** und **8@9c** (von oben nach unten). Links und mitte Stäbchenmodell, rechts Kalottenmodell.

Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber\*, 5000 Strukturen, CHCl<sub>3</sub>) ermittelte Minimumstruktur des Komplexes **8@58b** wird in Abbildung 2.84 dargestellt und zeigt wieder ein Konformer, in dem der dinitro-substituierte Ring in der Kavität des Rezeptors gebunden wird. Der  $\Delta\delta_{\max}$ -Wert für H<sub>a</sub> ist mit 1.96 ppm für TNF **8@83b** größer als bei allen anderen Komplexen. Für die Protonen H<sub>c</sub> und H<sub>d</sub> dagegen sind die  $\Delta\delta_{\max}$ -Werte kleiner als bei allen anderen Komplexen. Dies könnte darauf hindeuten, dass in diesem Fall der Gast tatsächlich, so wie in der berechneten Amber\*-Struktur, positioniert ist. In dieser berechneten Struktur befinden sich die Protonen H<sub>c</sub> und H<sub>d</sub> am Weitesten von der Benzo-[*k*]-fluoranthren-Seitenwand entfernt, was mit den für diese Protonen kleinen beobachteten  $\Delta\delta_{\max}$ -Werten übereinstimmt. Das Proton H<sub>a</sub> seinerseits befindet sich im unteren Bereich der Aren-Seitenwand und näher zu diesem ausgedehnten aromatischen System als bei den anderen Komplexen.

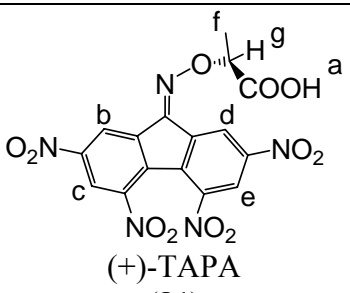
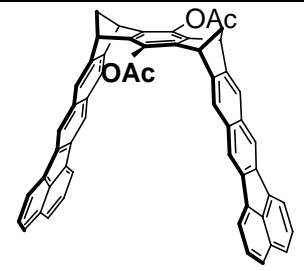
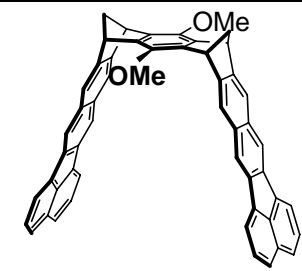
Die kleinsten  $\Delta\delta_{\max}$ -Werte werden für den Komplex mit dem Rezeptor **83b** gefunden, was darauf zurückzuführen ist, dass dieser Rezeptor nur über eine Seitenwand verfügt und das Gastmolekül nicht so gut umschließen kann.



**Abbildung 2.84:** Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber\*, 5000 Strukturen)<sup>[132, 133]</sup> ermittelten Minimumstrukturen der Komplexe **8@58b**, **8@19b** und **8@83b** (von oben nach unten). Erste und zweite Spalte: Stäbchenmodell, dritte Spalte: Kalottenmodell. Vierte Spalte: Minimumstrukturen, in denen jeweils der andere Ring des Gastmoleküls umschlossen wird und entsprechende relative Energien.

In Tabelle 2.19 sind die Assoziationskonstanten  $K_a [\text{M}^{-1}]$  und die  $^1\text{H}$ -NMR-Sättigungsverschiebungen  $\Delta\delta_{\text{max}} [\text{ppm}]$  der (+)-TAPA-Protonen der Komplexe der Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammern **19b** und **19d** in  $\text{CDCl}_3$  bei 25 °C angegeben.

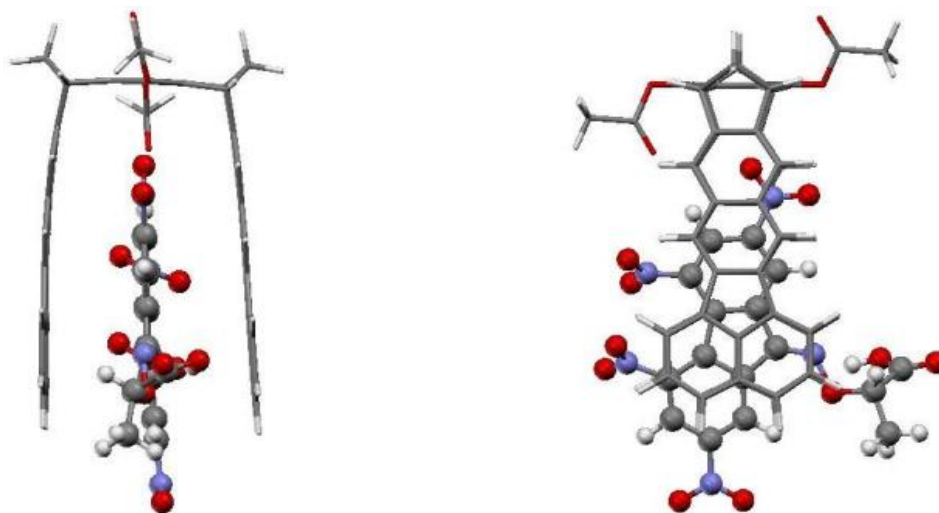
**Tabelle 2.19:** Strukturen der Rezeptoren **19b** und **19d** und die entsprechenden Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $M^{-1}$ ] und  $^1H$ -NMR-Sättigungsverschiebungen  $\Delta\delta_{\max}$  [ppm] mit dem Substrat (+)-TAPA **81** in  $CDCl_3$  bei 25 °C.

Substrat		
 <p>(+)-TAPA (<b>81</b>)</p>		
Rezeptor		
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p><b>19b</b></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><b>19d</b></p> </div> </div>		
$K_a$	199	203
$\Delta\delta_{\max}$		
$H_a$	n.d.	n.d.
$H_b$	1.90	1.38
$H_c$	1.80	1.39
$H_d$	2.15	1.32
$H_e$	1.65	1.27
$H_f$	0.90	0.17
$H_g$	1.45	0.48

In den Komplexen zwischen (+)-TAPA **81** und den Klammern **19b** und **19d** zeigen die Protonen  $H_b$ ,  $H_c$ ,  $H_d$  und  $H_e$  die größten  $\Delta\delta_{\max}$ -Werte. Die  $H_f$ -Protonen wiederum zeigen die kleinsten Sättigungsverschiebungen und bei den  $H_g$ -Protonen steigen die Werte wieder an.

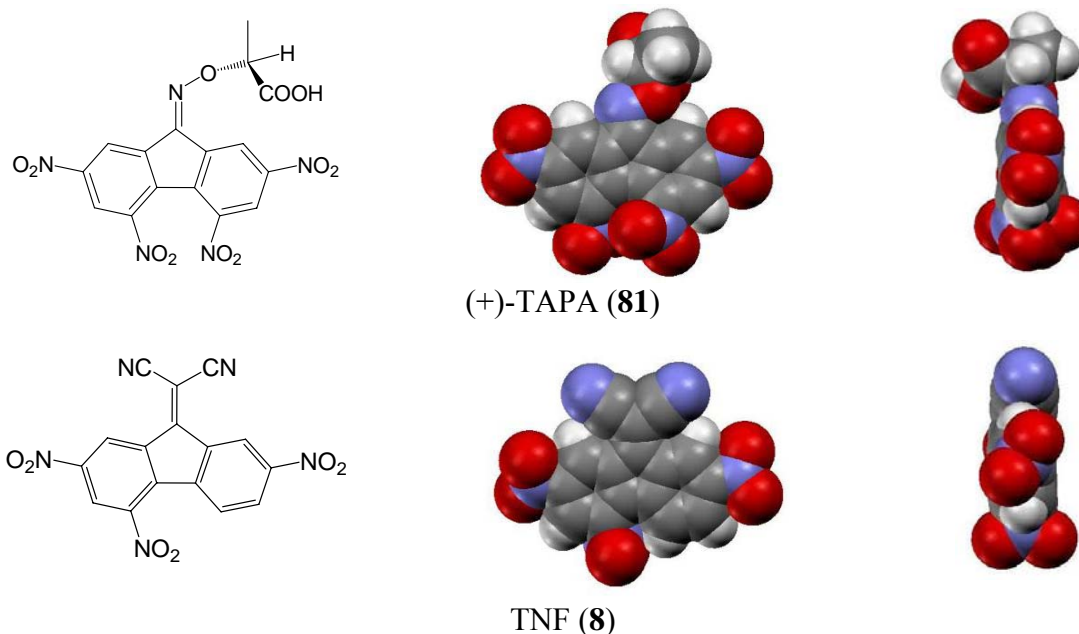
Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche ermittelte Minimumstruktur des Komplexes **81@19b** wird in Abbildung 2.85 dargestellt. Die ermittelten  $\Delta\delta_{\max}$ -Werte stimmen sehr gut mit dieser berechneten Struktur überein. Der Gast befindet sich senkrecht in der Klammerkavität, so dass alle Protonen des aromatischen Systems von den Seitenwänden beeinflusst werden. Das  $H_g$ -Proton befindet sich näher zur Kavität als das  $H_f$ -Proton, was den kleineren Wert für  $H_f$  erklärt. Aufgrund der in Abbildung 2.82 und Abbildung 2.85 gezeigten, mit dem Kraftfeld AMBER\* berechneten Strukturen des TNF- und des TAPA-Komplexes

**8@19b** und **81@19b** befindet sich im TAPA-Komplex eine der Nitrogruppen tiefer in der Klammerkavität als in der berechneten Struktur des TNF-Komplexes.



**Abbildung 2.85:** Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber\*, 5000 Strukturen)<sup>[132, 133]</sup> ermittelte Minimumstruktur des Komplexes **81@19b**. Links Front-, rechts Seitenansicht.

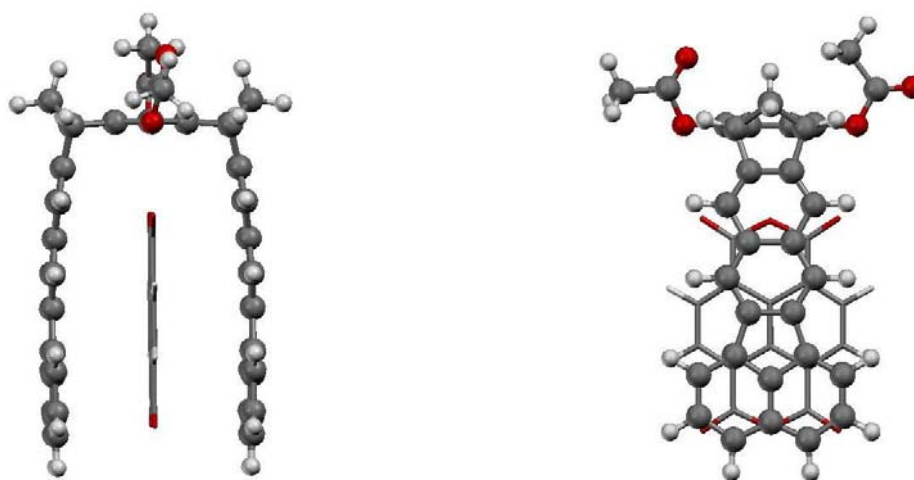
Offensichtlich wirkt die sterisch anspruchsvolle Iminoxypropionsäure-Gruppe im Komplex als Ankergruppe, die ein Herausdrehen der Nitrogruppe aus der Klammerkavität verhindert. Diese Überlegung könnte eine Erklärung für die doch sehr unterschiedlichen Stabilitäten der beiden Komplexe **8@19b** und **81@19b** sein.



**Abbildung 2.86:** Struktur und Kalottenmodell von (+)-TAPA (**81**) und von TNF (**8**). Mitte: Frontansicht; rechts: Seitenansicht.



In den Komplexen zwischen DANHYD **72** und den Klammern **19b** und **19d** zeigen alle die im freien Gastmolekül chemisch-äquivalenten Protonen den gleichen  $\Delta\delta_{\max}$ -Wert, nämlich 2.72 ppm. Dieses Ergebnis ist ein weiterer Beleg dafür, dass der schon mehrfach angesprochene Austausch der im Komplex chemisch und auch magnetisch nicht äquivalenten Gast-Protonen rasch bezüglich der "NMR-Zeitskala" erfolgt, so dass die für den Komplex experimentell ermittelten chemischen  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen nur Mittelwerte der unterschiedlichen Gast-Resonanzfrequenzen darstellen.

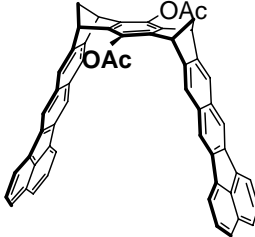
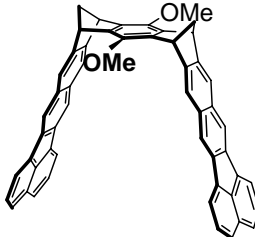
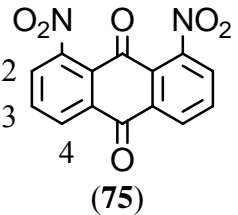
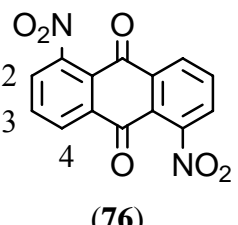


**Abbildung 2.87:** Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber\*, 5000 Strukturen)<sup>[132, 133]</sup> ermittelte Minimumstruktur des Komplexes **72@19b**. Links Front-, rechts Seitenansicht.

Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche ermittelte Minimumstruktur des Komplexes **72@19b** wird in Abbildung 2.87 gezeigt und liefert uns eine mögliche Struktur dieses Komplexes, in dem das Substrat DANHYD **72** die Kavität der Klammer optimal ausfüllt. Durch Bindungswinkeldeformation an den Norbornadieneinheiten erfolgt eine Kompression der Seitenwände der Klammer, die dadurch die Ausbildung attraktiver Wirt-Gast- $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen ermöglicht.



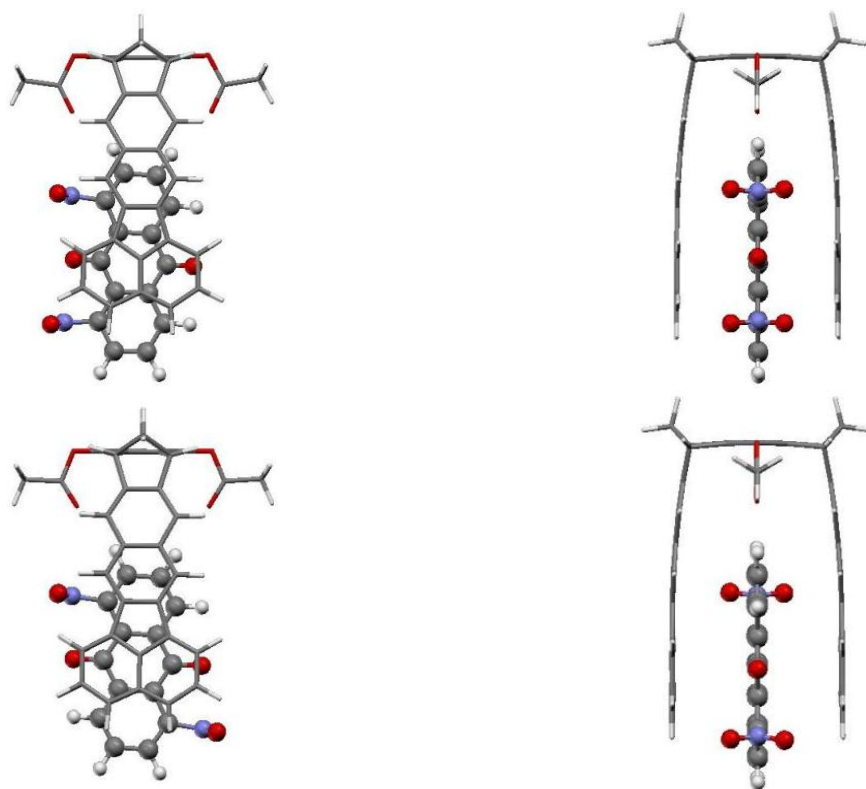
**Tabelle 2.20:** Strukturen der Rezeptoren **19b** und **19d** und die entsprechenden Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $M^{-1}$ ] und  $^1H$ -NMR-Sättigungsverschiebungen  $\Delta\delta_{\max}$  [ppm] mit den Substraten 1,8-DNAON **75** und 1,5-DNAON **76** in  $CDCl_3$  bei 25 °C.

		Rezeptor	
			
Substrat		19b	19d
 <b>(75)</b>	$K_a$	4673	2347
	$\Delta\delta_{\max}$ H2	2.09	1.23
	H3	2.49	1.54
	H4	1.54	0.87
 <b>(76)</b>	$K_a$	5024	2706
	$\Delta\delta_{\max}$ H2	1.97	1.51
	H3	2.67	1.68
	H4	1.31	0.87

In Tabelle 2.20 sind die Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $M^{-1}$ ] und die  $^1H$ -NMR-Sättigungsverschiebungen  $\Delta\delta_{\max}$  [ppm] der 1,8-DNAON- **75** bzw. 1,5-DNAON-**76** Protonen der Komplexe der Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammern **19b** und **19d** in  $CDCl_3$  bei 25 °C angegeben.

In diesen Komplexen zwischen 1,8-DNAON **75** bzw. 1,5-DNAON **76** und den Klammern **19b** bzw. **19d** zeigen die  $\Delta\delta_{\max}$ -Werte die gleiche Tendenz. Die Protonen H3 zeigen in allen Fällen die größten Sättigungsverschiebungen, die Protonen H2 zeigen die zweitgrößten Sättigungsverschiebungen und am wenigsten verschoben werden die H4-Protonen.

Die mittels Monte-Carlo-Konformer-Suche ermittelten Minimumstrukturen dieser Komplexe werden in Abbildung 2.88 dargestellt und stehen im Einklang mit den erhaltenen experimentellen  $\Delta\delta_{\max}$ -Werten. In den Minimumstrukturen befindet sich der Gast senkrecht zur zentralen "Spacer"-Einheit in der Klammerkavität, so dass die H2 und H3-Protonen zu der "Spacer"-Einheit gerichtet sind. Die H4-Protonen hingegen befinden sich außerhalb der Klammerkavität, was die kleineren Werte für diese Protonen erklärt.

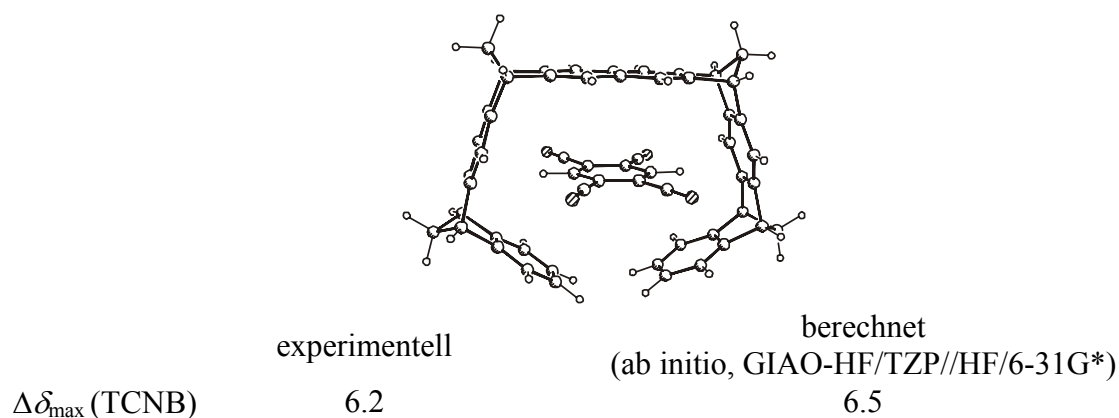


**Abbildung 2.88:** Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber\*, 5000 Strukturen)<sup>[132, 133]</sup> ermittelten Minimumstrukturen der Komplexe **75@19b** und **76@19b**. Links Seiten-, rechts Frontansicht.

### 2.1.6.8 Rezeptoreigenschaften der Benzo-[k]-fluoranthen-Klammer mit Naphthalin-"Spacer"-Einheit 20d

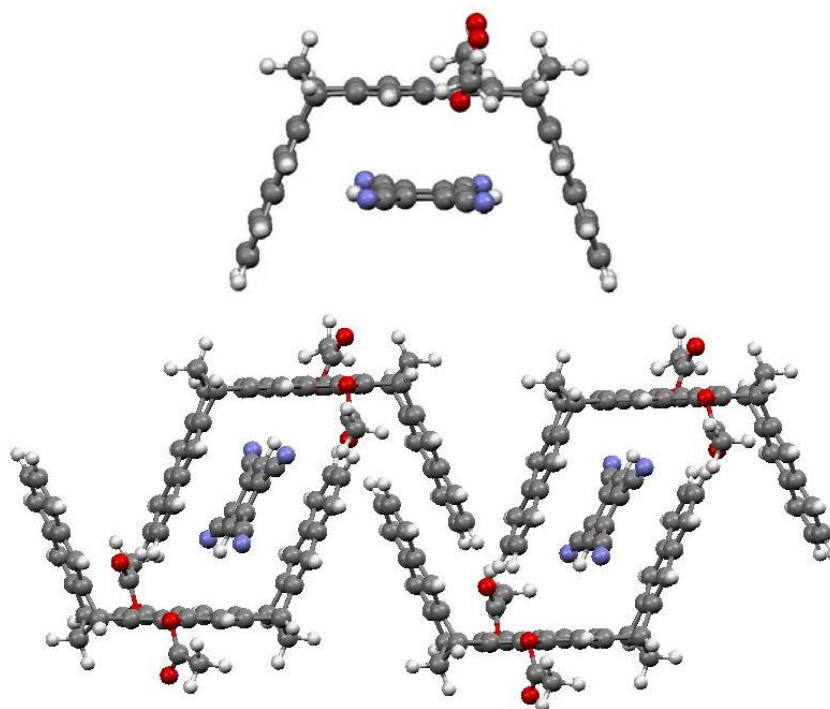
Als nächstes haben wir die Rezeptoreigenschaften der molekularen Klammern mit zentraler Naphthalin-"Spacer"-Einheit und PAH-Seitenwänden untersucht. Wie man aus den Untersuchungen mit den Naphthalin-Pinzetten von Typ **5**, Naphthalin-Naphthalin-Klammern von Typ **7** und Anthracen-Naphthalin-Klammern von Typ **10** weiß, kann sich in der Kavität dieser Wirtmoleküle der Benzolring eines aromatischen Gastmoleküls parallel zur zentralen Naphthalin-"Spacer"-Einheit orientieren, anders als in der Kavität der bisher diskutierten Wirtmoleküle mit zentraler Benzol-"Spacer"-Einheit.

Bei der Naphthalin-Pinzette ist die Struktur des TCNB-Komplexes **69@5a** sowohl im Kristall als auch in Lösung sehr ähnlich. Diese Behauptung wird durch die Kristallstrukturanalyse, sowie durch den Vergleich des experimentell gemessenen und mit ab initio-Methoden berechneten  $\Delta\delta_{\max}$ -Wertes belegt.<sup>[148]</sup>



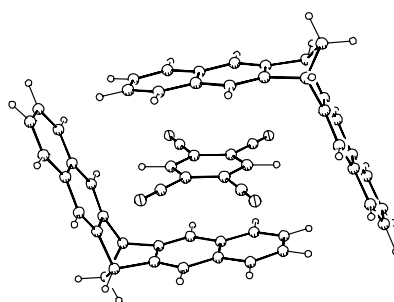
**Abbildung 2.89:** Kristallstruktur des Komplexes **69@5a**. Experimenteller und berechneter  $\Delta\delta_{\max}$ -Wert des TCNB-Protons im Komplex.<sup>[148]</sup>

Aufgrund des für den Komplex TCNB **69@7b** gefundenen  $\Delta\delta_{\max}$ -Wertes lässt sich vermuten, dass auch in diesem Komplex in Lösung der Benzolring des Gastmoleküls parallel zur zentralen Naphthalin-"Spacer"-Einheit angeordnet ist. Im Kristall findet man eine andere Anordnung, in der das Gastmolekül durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit den Klammer-Seitenwänden stabilisiert wird (Abbildung 2.90).



**Abbildung 2.90:** Mit dem MMFF94-Kraftfeld<sup>[102, 105]</sup> berechnete Struktur des (1:1)-Komplexes **69@7b** (oben). Kristallstruktur des Komplexes **69@2·7b** (unten). Die Struktur enthält fehlgeordnete Toluolmoleküle, die der Übersicht halber nicht abgebildet sind.<sup>[107]</sup>

Im Fall des (2:1)-Komplexes von TCNB **69** mit zwei Molekülen von Dinaphthonorbornadien DNN<sup>[108]</sup> lässt der in Lösung gemessene, große  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Wert vermuten, dass die Wirt-Gast-Anordnung im Kristall wieder ähnlich der in Lösung ist (Abbildung 2.91).



**Abbildung 2.91:** Kristallstruktur des Komplexes **TCNB@2·DNN**.<sup>[84]</sup>

Es war nun von Interesse, die Komplexbildung mit den "kleinen" Gästen, wie TCNB **69** und dem Kosower Salz **71** mit den Naphthalin-Klammern **20d** mit ausgedehnten PAH-Seitenwänden zu untersuchen. Im Fall einer parallelen Gast-Anordnung zur zentralen-"Spacer"-Einheit erwartet man für die ausgedehnten PAH-Seitenwände relativ große

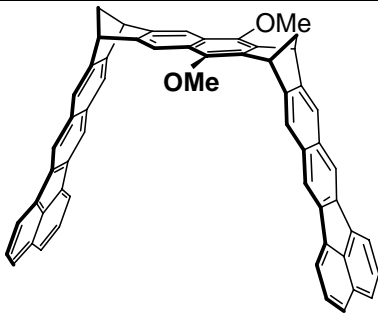
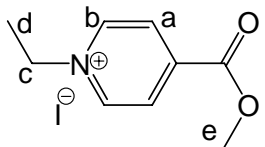
"ungenutzte" van-der-Waals-Kontaktflächen, was sicherlich ungünstig ist. Im Fall des TCNB-Komplexes der Anthracen-Naphthalin-Klammer **10d** hatte B. Kahlert in Lösung aus der  $^1\text{H}$ -NMR-Titration eine gemischte (1:1)- und (2:1)-Komplekstöchiometrie ermittelt. Kraftfeld- und semiempirische PM3-Rechnungen für den (1:1)- und (2:1)-Komplex ergaben keine endgültigen Ergebnisse hinsichtlich der Gastorientierung in der Klammerkavität. Nach der Amber\*-Rechnung sollte die Struktur mit dem Gast-Benzolring parallel zu den stark komprimierten Anthracen-Seitenwänden energetisch günstig sein, während nach der PM3-Rechnung die Komplexstruktur mit dem Gast-Benzolring parallel zur zentralen Naphthalin-"Spacer"-Einheit günstiger sein sollte. Auch für den (2:1)-Komplex liefert die Kraftfeld-Methode zwei unterschiedliche Strukturen, die energetisch sehr ähnlich sind. Die experimentell ermittelten  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Werte erlauben hier keine Entscheidung welche Struktur die Komplexe besitzen. Im Fall des Kosower Salzes KS **71**, ergab die  $^1\text{H}$ -NMR-Titration mit der Anthracen-Naphthalin-Klammer **10d** keine sinnvolle Titrationskurve, so dass die daraus ermittelten  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Werte sicherlich viel zu klein sind. Es war daher von großem Interesse, die Untersuchung hier mit der Naphthalin-Klammer **20d** mit PAH-Seitenwänden durchzuführen.

Zur Bestimmung der Rezeptoreigenschaften der molekularen Klammer mit ausgedehnten Benzo-[*k*]-fluoranthren-Seitenwänden und Naphthalin-"Spacer"-Einheit **20d** wurde ihr Assoziationsverhalten gegenüber einem neutralen und einem kationischen aromatischen Substrat untersucht, TCNB **69** und KS **71**. Die Assoziationskonstanten wurden mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Titrationsen bestimmt. Diese Methode wurde bereits für die Bestimmung der Assoziationskonstanten der Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammer mit Benzol-"Spacer"-Einheit **19b** und **19b** verwendet und wird im Kapitel 2.1.6.1 ausführlich beschrieben.

Die Eigenassoziation der Klammer **20d** in Lösung konnte ausgeschlossen werden, da die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren dieses Rezeptors in  $\text{CDCl}_3$  keine auffallende Konzentrationsabhängigkeit zeigten.

In Tabelle 2.21 sind die Assoziationskonstanten  $K_a [\text{M}^{-1}]$ , Sättigungsverschiebungen der Substratprotonen  $\Delta\delta_{\text{max}} [\text{ppm}]$  und die Gibbs-Assoziationsenthalpien  $\Delta G [\text{kcal/mol}]$  zusammengefasst.

**Tabelle 2.21:** Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $M^{-1}$ ], komplex-induzierte  $^1H$ -NMR-Sättigungsverschiebungen der Substratprotonen  $\Delta\delta_{\max}$  [ppm] und Gibbs-Assoziationsenthalpien  $\Delta G$  [kcal/mol] der Rezeptor-Substrat-Komplexe der Benzo- $[k]$ -fluoranthen-Klammer **20d** in  $CDCl_3$  bei 25 °C.

Rezeptor			
			
20d (R = OMe)			
Substrat	$K_a$ [ $M^{-1}$ ]	$\Delta\delta_{\max}$ [ppm]	$\Delta G$
TCNB ( <b>69</b> )	$333 \pm 33$	4.39	-3.44
	$201(RS) \pm 20$	6.19	-3.13
	$295(R_2S) \pm 30$	2.25	-3.35
 KS ( <b>71</b> )	$15 \pm 2$	4.13 ( $H_a$ )    2.16 ( $H_d$ )	-1.60
		4.12 ( $H_b$ )    1.33 ( $H_e$ )	
		2.44 ( $H_c$ )	

Für die  $^1H$ -NMR-Titration der Klammer **20d** und TCNB **69** als Gastmolekül ließen sich die erhaltenen Daten sowohl unter Berücksichtigung einer (1:1)-, als auch einer gemischten (1:1)- und (2:1)-Komplekstöchiometrie optimal an Gleichung (8) anpassen. Trotzdem fällt bei der Auswertung unter Berücksichtigung einer (1:1)-Stöchiometrie auf, dass die Abweichung der Daten (vgl. "Signal Residuals" im experimentellen Teil, Kapitel 4.4.1.1) einer systematischen Abweichung entsprechen. Im Fall der gemischten Stöchiometrie dagegen wird eine statistische Abweichung beobachtet. Diese Ergebnisse sprechen dafür, dass obwohl sich beide Anpassungen auf den ersten Blick als optimal zeigen, es sich bei dem Komplex der Klammer **20d** mit TCNB **69** tatsächlich um einen Komplex gemischter (1:1)- und (2:1)-Stöchiometrie handelt.

### 2.1.6.8.1 Stabilität der Komplexe der Klammer **20d** mit Naphthalin-"Spacer"-Einheit und PAH-Seitenwänden im Vergleich zu den Komplexen anderer molekularer Klammern mit Naphthalin-"Spacer"-Einheit **7b** und **10d**

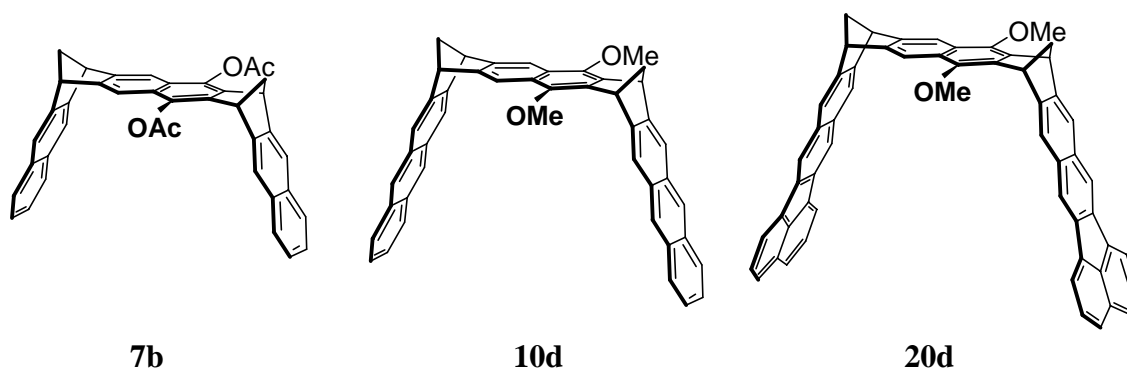


Abbildung 2.92: Strukturen von **7b**, **10d** und **20d**.

In Tabelle 2.22 werden die Assoziationskonstanten der Benzo- $[k]$ -fluoranthen-Klammer **20d** mit denen der Anthracen-Klammer **10d** und Naphthalin-Klammer **7b** verglichen. Die Strukturen dieser Klammern sind in Abbildung 2.92 zu finden.

**Tabelle 2.22:** Vergleich der Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $M^{-1}$ ] der Benzo- $[k]$ -fluoranthen-Klammer **20d** mit denen der entsprechenden Anthracen-Klammern **10d** und Naphthalin-Klammern **7b** in  $CDCl_3$ .

Substrat	Rezeptor		
	<b>20d</b> (R = OMe)	<b>10d</b> (R = OMe)	<b>7b</b> (R = OAc)
	$K_a$ [ $M^{-1}$ ]	$K_a$ [ $M^{-1}$ ]	$K_a$ [ $M^{-1}$ ]
TCNB ( <b>69</b> )	201 (RS) 295 ( $R_2S$ )	480 (RS) 120 ( $R_2S$ )	555
KS ( <b>71</b> )	15	200	380

<sup>a)</sup> untersucht mittels  $^{13}C$ -NMR-Titration.

Klammer **20d** bildet mit TCNB **69** einen Komplex mit einer gemischten Komplexstöchiometrie (1:1) und (2:1).

Im Fall einer gemischten Stöchiometrie liegen die Komplexe RS und  $R_2S$  im folgenden Gleichgewicht (33):



$$K_g = \frac{[\text{R}_2\text{S}]}{[\text{R}]^2 \cdot [\text{S}]} = K_{a1} \cdot K_{a2} \quad (34)$$

Das Produkt der Assoziationskonstanten,  $K_{a1}$  und  $K_{a2}$ , die mit Hilfe des HOSTEST Programms ermittelt wurden, liefert die Konstante des gesamten Assoziationsvorgangs  $K_g$ . In Tabelle 2.23 sind die für die Komplexe **69@2·20d**, **69@2·10d** und **69@2·DNN** gefundenen  $K_{a1}$  und  $K_{a2}$ , und die daraus nach Gleichung (34) ermittelten  $K_g$  zusammengefasst.

**Tabelle 2.23:** Mittels des HOSTEST Programms ermittelten  $K_{a1}$  und  $K_{a2}$  für die Komplexe mit gemischter Stöchiometrie **69@2·20d**, **69@2·10d** und **69@2·DNN**.  $K_g$  wurde nach Gleichung (34) berechnet.

Rezeptor	Substrat	$K_{a1}$ [M <sup>-1</sup> ]	$K_{a2}$ [M <sup>-1</sup> ]	$K_g$ [M <sup>-2</sup> ]
<b>20d</b>	<b>TCNB</b>	201	295	59300
<b>10d</b>	<b>TCNB</b>	480	120	57600
<b>DNN</b>	<b>TCNB</b>	360	24	8600 <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup>gemessen bei 21 °C

Vergleicht man die erhaltenen  $K_g$ -Werte, so stellt man fest, dass der Komplex **69@2·20d** etwa gleich stabil ist wie der Komplex der Anthracen-Klammer mit Naphthalin-"Spacer"-Einheit **10d**. Beide sind jedoch viel stabiler als der Komplex zwischen TCNB **69** und Dinaphthonorbornadien (**DNN**).

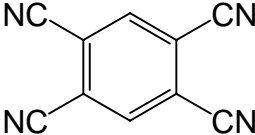
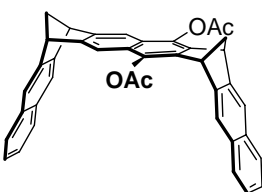
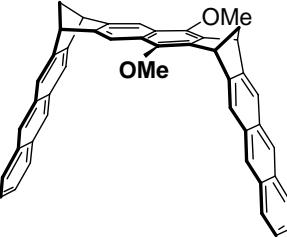
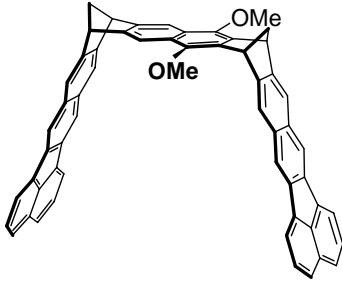
Mit dem Kosower Salz **71** bildet Klammer **7b** den stabilsten Komplex. Die Ausdehnung der Seitenwände bewirkt offensichtlich eine Abnahme der Komplexstabilität, die für den Komplex der Benzo-[k]-fluoranthren-Klammer **20d** nur noch  $K_a = 15 \text{ M}^{-1}$  beträgt.



### 2.1.6.8.2 Diskussion der Komplexstrukturen

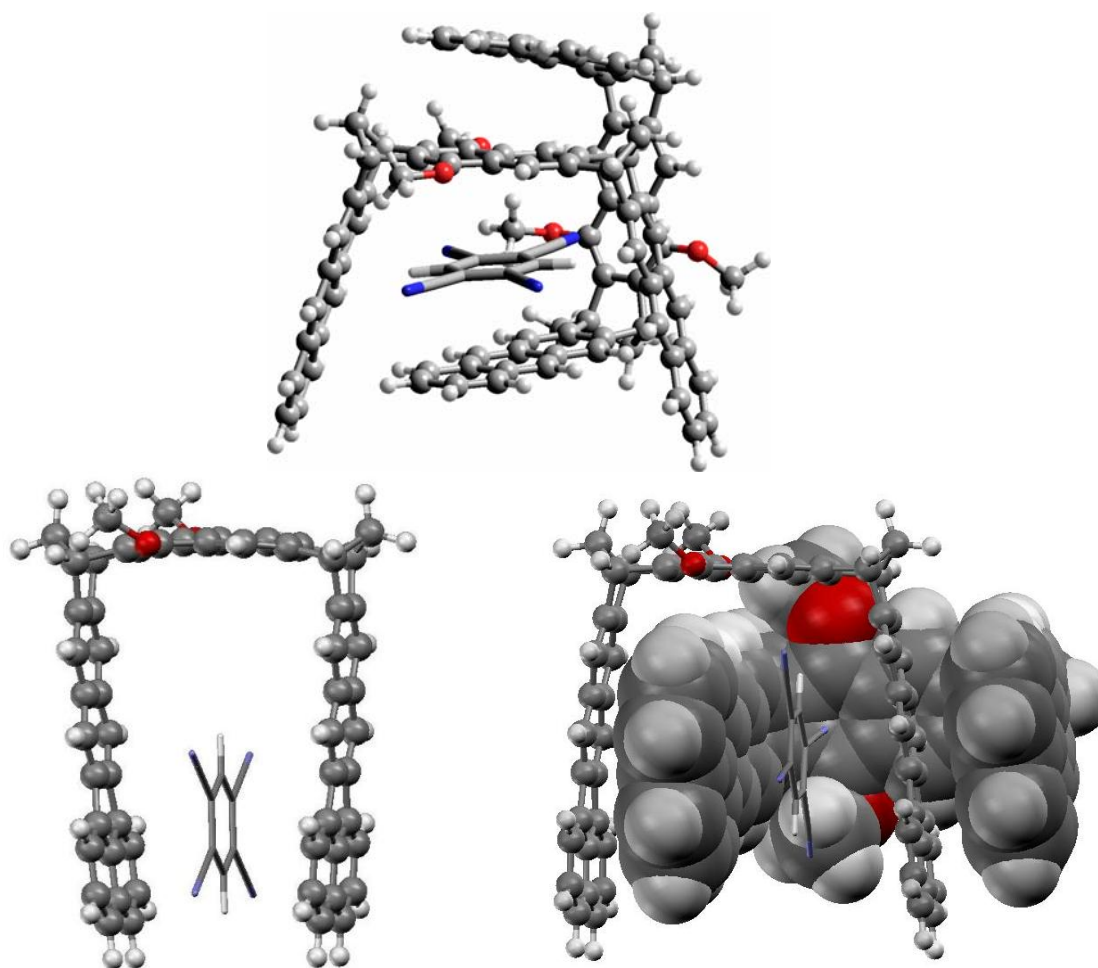
In Tabelle 2.24 sind die Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $M^{-1}$ ] und die  $^1H$ -NMR-Sättigungsverschiebungen  $\Delta\delta_{\max}$  [ppm] der TCNB-Protonen der Komplexe der Klammern **7b**, **10d** und **20d** in  $CDCl_3$  bei 25 °C angegeben.

**Tabelle 2.24:** Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $M^{-1}$ ] und  $^1H$ -NMR-Sättigungsverschiebungen  $\Delta\delta_{\max}$  [ppm] der Rezeptoren **7b**, **10d** und **20d** mit dem Substrat TCNB **69** in  $CDCl_3$  bei 25 °C.

Substrat			
 TCNB ( <b>69</b> )			
Rezeptor			
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">    </div>			
	<b>7b</b>	<b>10d</b>	<b>20d</b>
$K_a$	555 <sup>a)</sup>	480 (RS) 120 (R <sub>2</sub> S)	201 (RS) 295 (R <sub>2</sub> S)
$\Delta\delta_{\max}$	4.3	3.39 3.95	6.19 2.25

<sup>a)</sup> ermittelt bei 21 °C.

Diese Ergebnisse deuten auf unterschiedliche Geometrien der Komplexe der Klammern **7b**, **10d** und **20d** hin.

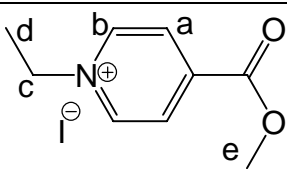
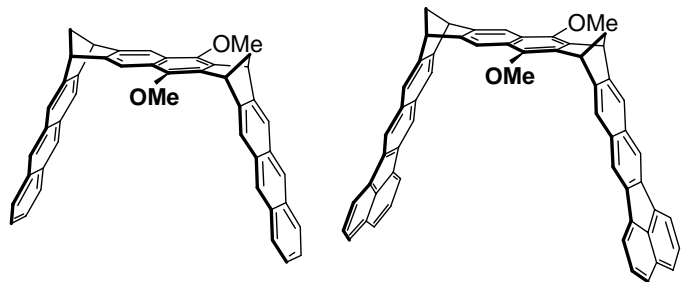


**Abbildung 2.93:** Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber\*, 5000 Strukturen)<sup>[132, 133]</sup> ermittelte Minimumstruktur des Komplexes **69@2·10d**<sup>[86]</sup> (oben) und der Komplexe **69@20d** und **69@2·20d** (unten).

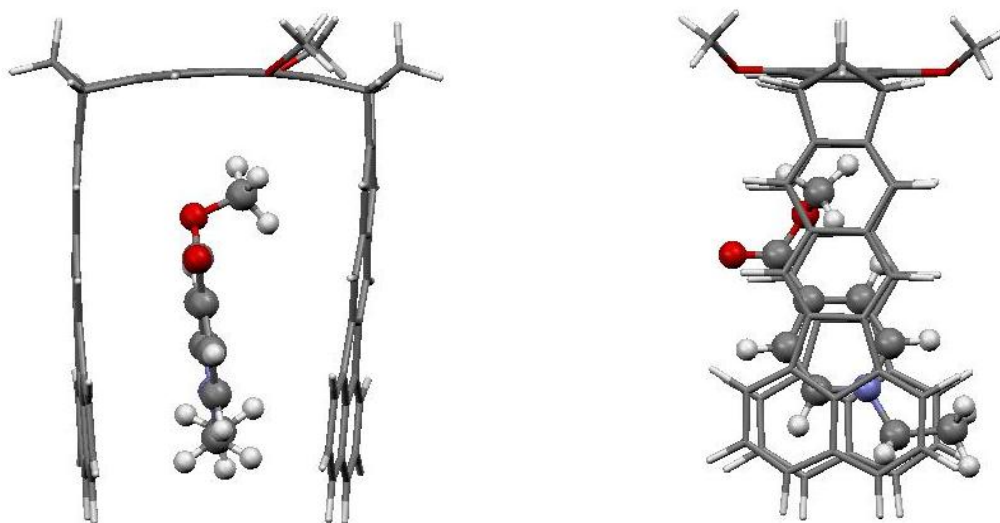
Sowohl die Benzo- $[k]$ -fluoranthen-Klammer **20d**, als auch die Anthracen-Klammer **10d** bilden mit dem Substrat **69** einen Komplex mit einer gemischten Stöchiometrie (1:1 und 2:1). Abbildung 2.93 zeigt die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber\*, 5000 Strukturen)<sup>[132, 133]</sup> ermittelte Minimumstruktur des Komplexes **69@2·20d** im Vergleich zu der des Komplexes **69@2·10d**.<sup>[86]</sup> Beide Komplexstrukturen unterscheiden sich deutlich voneinander, was die unterschiedlichen  $\Delta\delta_{\max}$ -Werte erklärt.

In Tabelle 2.25 sind die Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $M^{-1}$ ] und die  $^1H$ -NMR-Sättigungsverschiebungen  $\Delta\delta_{\max}$  [ppm] der KS-Protonen der Komplexe der Klammern **7b**, **10d** und **20d** in  $CDCl_3$  bei 25 °C angegeben.

**Tabelle 2.25:** Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $M^{-1}$ ] und  $^1H$ -NMR-Sättigungsverschiebungen  $\Delta\delta_{\max}$  [ppm] der Rezeptoren **10d** und **20d** mit dem Substrat KS **71** in  $CDCl_3$  bei 25 °C.

Substrat			
			
KS (71)			
Rezeptor			
			
	<b>10d</b>	<b>20d</b>	
$K_a$	200	15	
$\Delta\delta_{\max}$ $H_a$	0.60	4.13	
$\Delta\delta_{\max}$ $H_b$	0.37	4.12	
$\Delta\delta_{\max}$ $H_c$	0.14	2.44	
$\Delta\delta_{\max}$ $H_d$	0.12	2.16	
$\Delta\delta_{\max}$ $H_e$	-0.01	1.33	

Wie schon am Anfang dieses Kapitels erwähnt, ergab im Fall des Kosower Salzes KS **71** die  $^1H$ -NMR-Titration mit der Anthracen-Naphthalin-Klammer **10d** keine sinnvolle Titrationskurve, so dass die daraus ermittelten  $\Delta\delta_{\max}$ -Werte sicherlich viel zu klein sind. In den Komplexen zwischen dem Kosower Salz **71** und der Klammer **20d** zeigen die Protonen  $H_a$ ,  $H_b$  und  $H_c$  die größten  $\Delta\delta_{\max}$ -Werte. Die gleiche Tendenz wurde schon bei den Komplexen der Benzo-[*k*]-fluoranthren-, Anthracen- und Naphthalin-Klammern **19**, **9** und **6** mit Benzol-"Spacer"-Einheit und KS **71** beobachtet. Aus der Kristallstrukturanalyse des Komplexes **71**@**6b** ging hervor, dass sich der Pyridiniumring in der Klammerkavität befindet, was die relativ großen  $\Delta\delta_{\max}$ -Werte der Protonen  $H_a$  und  $H_b$  erklärt. Daraufhin kann man auch bei der Klammer **20d** schlussfolgern, dass sich der Pyridiniumring ebenfalls bevorzugt in der Klammerkavität befindet. Dass für alle Protonen relativ große  $\Delta\delta_{\max}$ -Werte gefunden werden, lässt sich durch die berechnete Minimumstruktur erklären (Abbildung 2.94). Die große Kavität und die ausgedehnten PAH-Seitenwände umschließen das Gastmolekül KS **71** optimal.



**Abbildung 2.94:** Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber\*, 3000 Strukturen)<sup>[132, 133]</sup> ermittelte Minimumstruktur des Komplexes **71**@**20d**.

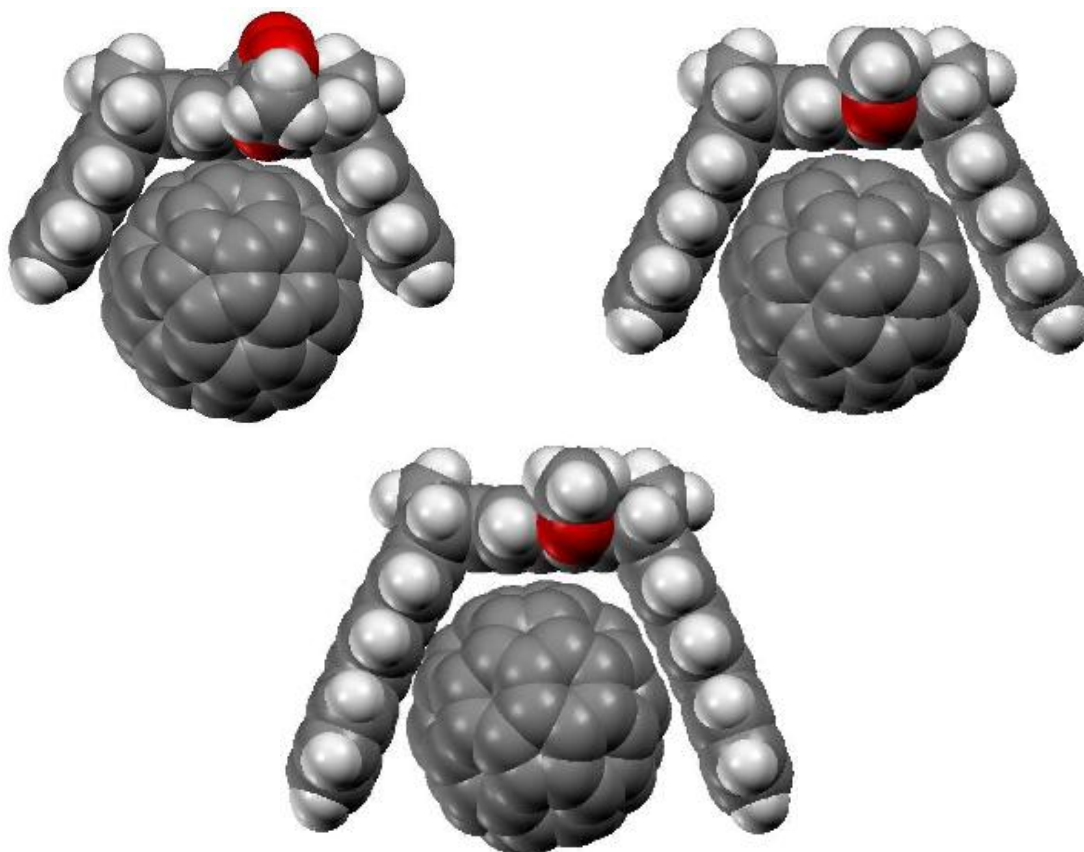
Der Vergleich der Komplexstabilitäten und der Komplexstrukturen der Klammern **20d**, **10d** und **7b** zeigt, dass die Stabilität der (1:1)-Komplexe mit der Ausdehnung der Seitenwände abnimmt. Die Klammerkavitäten scheinen zu groß für die Bildung von stabilen (1:1)-Komplexen zu sein. Um attraktive Wechselwirkungen mit Substraten in (1:1)-Komplexen eingehen zu können, muss die Klammer entweder extrem deformiert werden oder der Gast sich parallel zur "Spacer"-Einheit orientieren. Das erste ist sicherlich energetisch sehr ungünstig und könnte durch die entstehenden  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen nicht kompensiert werden. Das zweite ist durch die abschirmenden Methoxy-Gruppen in **20d** und **10d** ebenfalls thermodynamisch ungünstig.

In den Fällen, wo die Größe des Gastes eine (2:1)-Komplexstöchiometrie zulässt, zeigt sich keine so drastische Stabilitätsabnahme, da die extreme Verzerrung der Klammer-Struktur nicht nötig ist.

### 2.1.6.8.3 Die Benzo-[k]-fluoranthen-Klammer mit Naphthalin-"Spacer"-Einheit **20d** als Rezeptor für Buckminsterfulleren C<sub>60</sub>

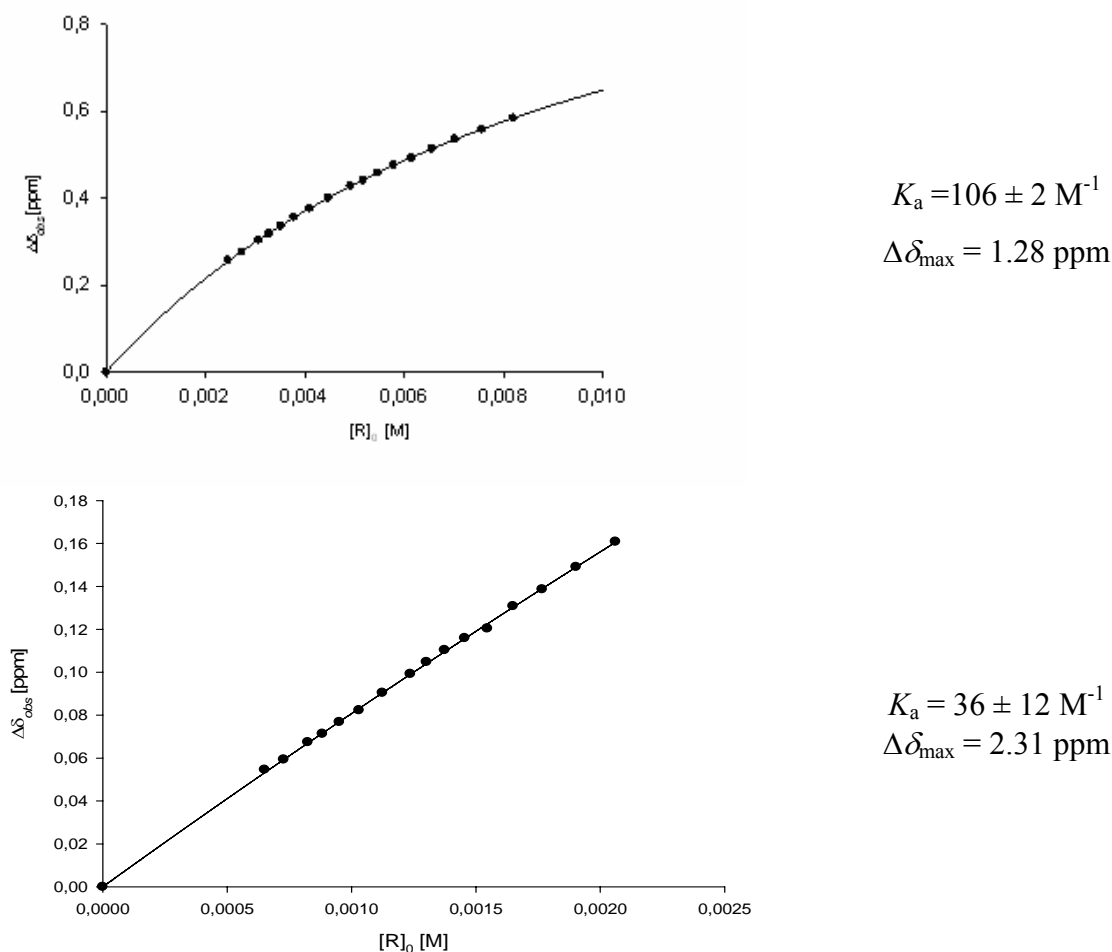
Wegen ihrer interessanten elektronischen, magnetischen und optischen Eigenschaften haben Fullerene in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit erregt.<sup>[149-154]</sup> Auch die molekulare Erkennung von Fullerenen durch synthetische Rezeptoren wurde in den letzten Jahren weitgehend erforscht.<sup>[155, 156]</sup> Für die Materialwissenschaften sind supramolekulare Fulleren-Strukturen von besonderem Interesse, da sie teilweise Halbleiter-Eigenschaften besitzen und somit Anwendung in der Nanoelektronik finden können (z. B. als nanoelektronische Bauteile in Sensoren oder Transistoren).<sup>[156]</sup> Cyclodextrine,<sup>[157-159]</sup> Dendrimere,<sup>[160, 161]</sup> Porphyrine,<sup>[162, 163]</sup> Calixarene<sup>[164-169]</sup> und andere elektronenreiche aromatische Wirte<sup>[155, 170-172]</sup> bilden mit Fullerenen stabile Rezeptor-Substrat-Komplexe.

Die Naphthalin-Klammer **7b** bildet mit dem Buckminsterfulleren C<sub>60</sub> einen schwachen Komplex<sup>[173]</sup> ( $K_a = 40 \text{ M}^{-1}$ ,  $\Delta\delta_{\text{max}}(^{13}\text{C}) 0.60 \text{ ppm}$ ). Die Anthracen-Klammer **10d**, deren größere Kavität das C<sub>60</sub>-Molekül besser umschließt als die Kavität der Naphthalin-Klammer **7b** bildet mit diesem Substrat einen deutlich stabileren Komplex ( $K_a = 110 \text{ M}^{-1}$ ,  $\Delta\delta_{\text{max}}(^{13}\text{C}) 1.28 \text{ ppm}$ ).<sup>[86]</sup> Eine weitere Ausdehnung der Seitenwände sollte somit eine weitere Stabilitätszunahme bewirken. "Molecular-Modeling"-Studien zeigen, dass die Kavität der Benzo-[k]-fluoranthen-Klammer **20d** das C<sub>60</sub>-Molekül besser umschließen kann als die Kavität der Naphthalin-Klammer **7b** und der Anthracen-Klammer **10d**. Aus diesem Grund war das Rezeptorverhalten der Benzo-[k]-fluoranthen-Klammer **20d** gegenüber C<sub>60</sub> **84** von besonderem Interesse.



**Abbildung 2.95:** Kalottenmodelle der mit dem MMFF94-Kraftfeld<sup>[102, 105]</sup> optimierten Strukturen der Komplexe **C<sub>60</sub>@7b** (oben links),<sup>[107]</sup> **C<sub>60</sub>@10d** (oben rechts) und **C<sub>60</sub>@20d** (unten).

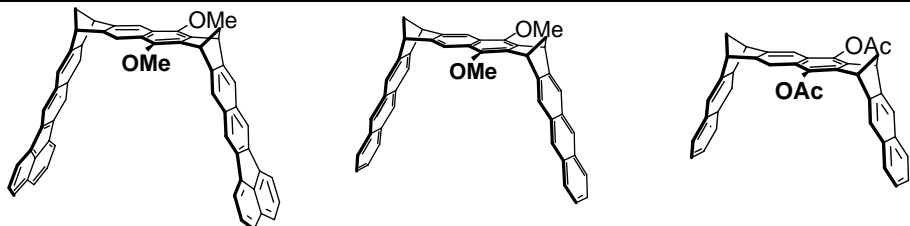
Da das C<sub>60</sub>-Molekül aus reinem Kohlenstoff besteht, wird die Assoziationskonstante  $K_a$  von Klammer **20d** mit diesem Substrat mittels einer <sup>13</sup>C-NMR-Titration in Benzol-*d*<sub>6</sub> bestimmt. Die experimentellen <sup>13</sup>C-NMR-Titrationsdaten sind in Kapitel 4.4.1.2 angegeben. Abbildung 2.96 (unten) zeigt die gemessene Änderung der chemischen Verschiebung  $\Delta\delta_{\text{obs}}$  des C<sub>60</sub>-Kohlenstoffsignals (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) in Abhängigkeit von der Konzentration des Rezeptors **20d** bei 25 °C und die Ergebnisse der Parameteranpassung an die (1:1)-Bindungsisotherme (Gleichung (8)). Die entsprechenden Werte, die für die Anthracen-Klammer **10d** erhalten wurden,<sup>[86]</sup> werden in Abbildung 2.96 (oben) gezeigt.



**Abbildung 2.96:** Änderung der chemischen Verschiebung  $\Delta\delta_{\text{obs}}$  des  $\text{C}_{60}$ -Kohlenstoffsignals (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) in Abhängigkeit von der Konzentration des Rezeptors **10d** (oben)<sup>[86]</sup> und **20d** (unten) bei 25 °C und die Ergebnisse der Parameteranpassung.

In Tabelle 2.26 werden die mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Titrationen ermittelten Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $\text{M}^{-1}$ ] und komplex-induzierten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Sättigungsverschiebungen der Substrat-Kohlenstoffatome  $\Delta\delta_{\text{max}}$  [ppm] der Rezeptor-Substrat-Komplexe der Benzo- $[k]$ -fluoranthen-Klammern **20d**, der Anthracen-Klammern **10d** und Naphthalin-Klammern **7b** in  $\text{CDCl}_3$  gezeigt. Allerdings sind die beobachteten komplex-induzierten  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen,  $\Delta\delta_{\text{obs}}$ , für die Assoziation von  $\text{C}_{60}$  und Klammer **20d** sehr klein (s. Abbildung 2.96), und die bei Konzentrationserhöhung von **20d** beobachtete Zunahme dieser Werte bewegt sich noch in dem linearen Bereich. Damit sind die beiden aus der Konzentrationsabhängigkeit von  $\Delta\delta_{\text{obs}}$  extrapolierten Werte,  $\Delta\delta_{\text{max}}$  und  $K_a$ , mit einer großen Unsicherheit behaftet, so dass dies bei der nachfolgenden Diskussion zu berücksichtigen ist.

**Tabelle 2.26:** Die mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Titrationsen ermittelten Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $\text{M}^{-1}$ ] und komplex-induzierten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Sättigungsverschiebungen der Substrat-Kohlenstoffatome  $\Delta\delta_{\text{max}}$  [ppm] der Rezeptor-Substrat-Komplexe der Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammern **20d**, der Anthracen-Klammern **10d** und Naphthalin-Klammern **7d** in  $\text{CDCl}_3$  bei 25 °C.

Rezeptor			
			
<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <span><b>20d</b></span> <span><b>10d</b></span> <span><b>7b</b></span> </div>			
Substrat	$K_a$ [ $\text{M}^{-1}$ ]		
$\text{C}_{60}$ ( <b>84</b> )	36	110	40
	$\Delta\delta_{\text{max}}$ [ppm]		
	2.31	1.28	0.60

Wie schon mittels den "Molecular-Modeling"-Studien vorhergesagt, deuten die  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Werte darauf hin, dass das  $\text{C}_{60}$ -Molekül besser von der Kavität der Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammer **20d** umschlossen wird. Für den Komplex **84@20d** wird der größte Wert ermittelt (2.31 ppm), der allerdings aufgrund des schon erwähnten linearen Verlaufs der Titrationskurve und der relativ kleineren beobachteten  $\Delta\delta_{\text{obs}}$ -Werte eine sehr große Unsicherheit hat.

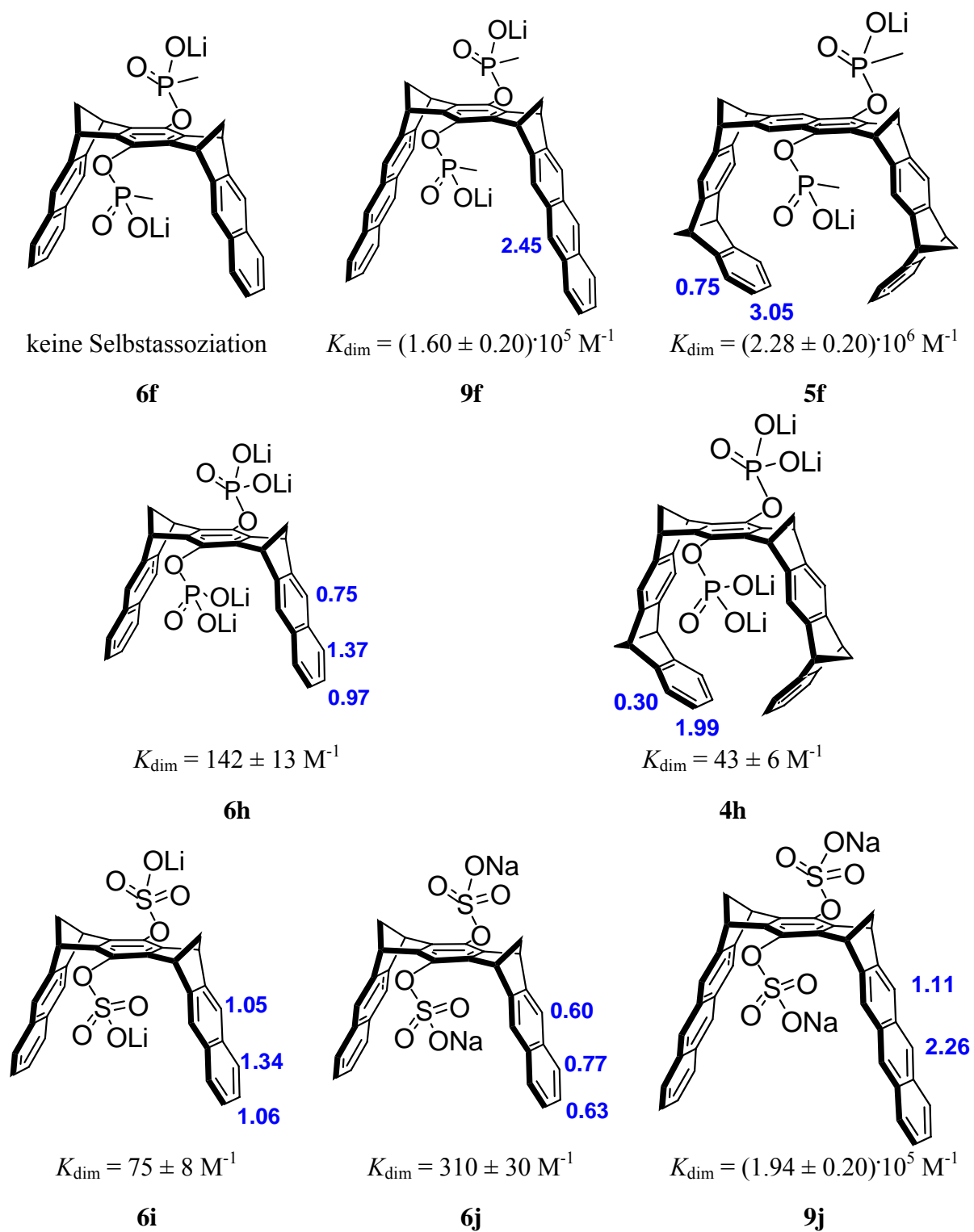
Hinsichtlich der Komplexstabilitäten bestätigt sich für den Komplex **84@20d** die erwartete Zunahme nicht. Im Gegensatz zur Stabilität des  $\text{C}_{60}$ -Komplexes der Anthracen-Klammer **10d** nimmt die Komplexstabilität ab, so dass der Komplex  $\text{C}_{60}$ @**20d** nur etwa gleich stabil ist wie der  $\text{C}_{60}$ -Komplex der Naphthalin-Klammer **7b**. Für das unerwartete Ergebnis, dass der Komplex  $\text{C}_{60}$ @**20d** weniger stabil ist als der  $\text{C}_{60}$ @**10d**, haben wir bisher noch keine Erklärung.



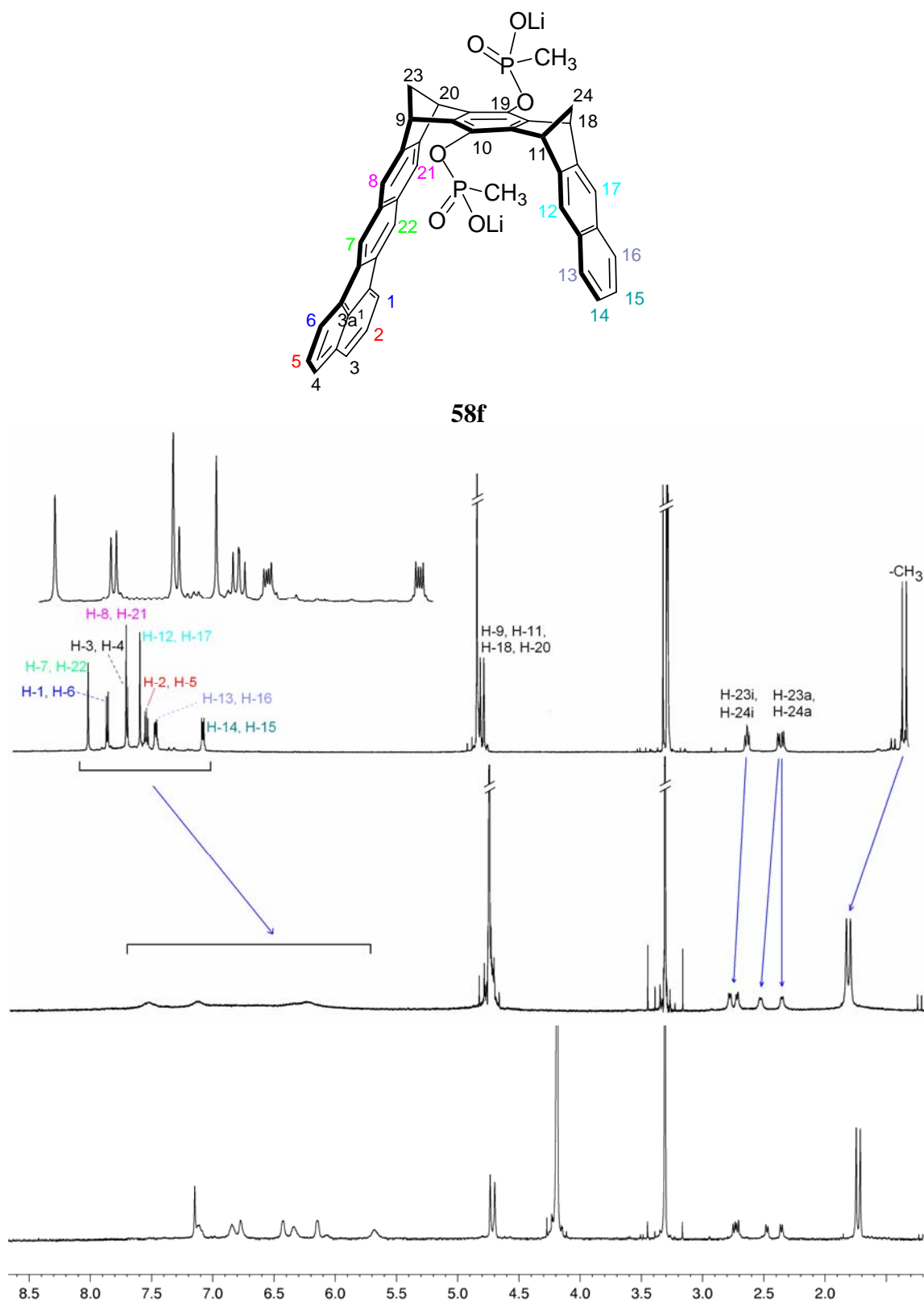
### 2.1.6.9 Eigenschaften der wasserlöslichen molekularen Klammer mit einer Benzo-[k]-fluoranthren-Seitenwand und einer Naphthalin-Seitenwand **58f**

Im folgenden Kapitel sollen die Eigenschaften der Phosphonat-substituierten Klammer **58f** mit einer Benzo-[k]-fluoranthren-Seitenwand und einer Naphthalin-Seitenwand diskutiert werden. Als erstes stellt sich hier die Frage, ob die Klammer **58f** in wässriger Lösung zur Selbstaggregation neigt, ähnlich wie die Anthracen-Klammer **9f**.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Naphthalin-Phosphonat-Klammer **6f** in Wasser unterscheidet sich kaum von dem, das für dieses Molekül in Methanol aufgenommen wurde. Aus diesem Befund wurde abgeleitet, dass diese Klammer in wässriger Lösung, ähnlich wie in methanolischer Lösung, molekular-dispers vorliegt. Werden die Naphthalin-Seitenwände in der Klammer **6f** durch Anthracen-Seitenwände ersetzt, so zeigen die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der entsprechenden Klammer **9f** in dem in  $\text{D}_2\text{O}$  gemessenen Spektrum eine signifikante Linienverbreiterung und eine Hochfeldverschiebung. Mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen der  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen ließen sich die in wässriger Lösung beobachteten Klammer- $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Bildung eines Dimeren-Selbstassoziats zuordnen.<sup>[86, 129]</sup> In Abbildung 2.97 sind alle bislang hergestellten wasserlöslichen Klammern und Pinzetten und ihre entsprechenden Eigenassoziationskonstanten,  $K_{\text{dim}}$  gezeigt. Da die Naphthalin-Klammer **6f** kein Dimeres bildet und die Anthracen-Klammer eine sehr starke Eigenassoziation zeigt,  $K_{\text{dim}} = (1.60 \pm 0.20) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ , ist es von großem Interesse zu untersuchen, ob die Ausdehnung nur einer Seitenwand in Klammer **58f** bereits zu einem solchen Effekt führt.



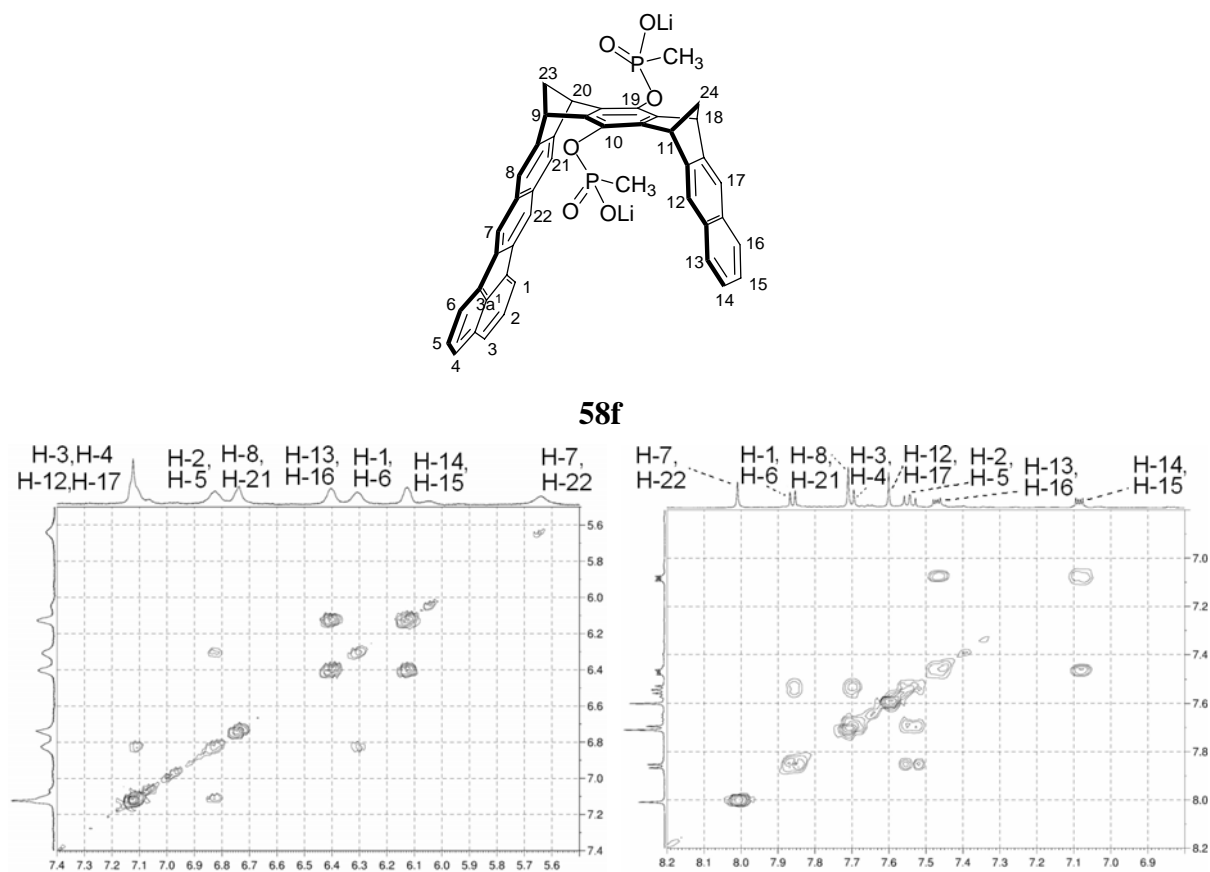
**Abbildung 2.97:** Wasserlösliche molekulare Klammern und Pinzetten, die bislang synthetisiert wurden und ihre entsprechenden Eigenassoziationskonstanten,  $K_{\text{dim}}$  bei 25 °C. Die  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Werte sind in ppm angegeben.<sup>[86, 129, 142, 174, 175]</sup>



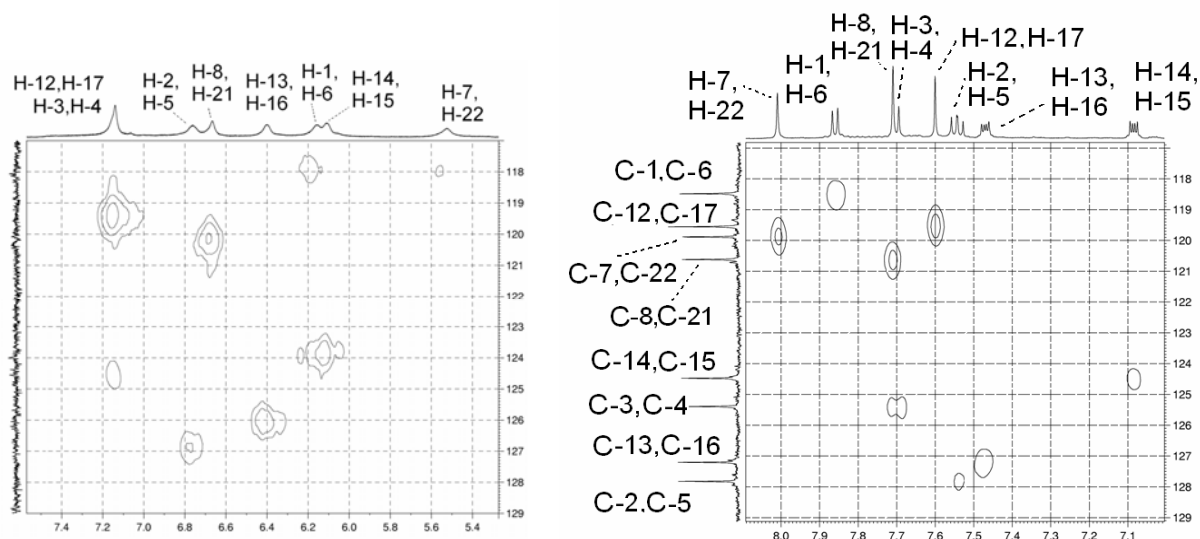
**Abbildung 2.98:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum der Klammer **58f** in  $\text{CD}_3\text{OD}$  (oben) bei 25 °C, in  $\text{D}_2\text{O}$  (mitte) bei 25 °C und in  $\text{D}_2\text{O}$  (unten) bei 65 °C.

In Methanol- $d_4$  zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Klammer **58f** das für diese Struktur erwartete Signalmuster (Abbildung 2.98, oben). In  $\text{D}_2\text{O}$  dagegen zeigen die Signale der aromatischen Protonen eine Hochfeldverschiebung und eine so starke Verbreiterung, dass bei Raumtemperatur keine Zuordnung mehr möglich ist. Die übrigen Signale, vor allem die  $\text{CH}_3$ -Gruppen, zeigen eine Tieffeldverschiebung und sind nicht signifikant verbreitert (Abbildung 2.98, unten). Offensichtlich reicht die Ausdehnung der einen Seitenwand schon aus, um die Dimerenbildung der Klammer **58f** in Wasser zu verursachen.

Um eine zweifelsfreie Zuordnung der aromatischen Protonen zu treffen, waren 2D-NMR-Experimente erforderlich. In Methanol bei Raumtemperatur konnten alle Protonen mit Hilfe von  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -HMQC- und HMBC-Spektren zugeordnet werden (vgl. Kapitel 4.3). In  $\text{D}_2\text{O}$  dagegen konnte wegen der Linienbreite keine Zuordnung erfolgen (Abbildung 2.98, mitte). Obwohl bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  die Linienbreite so reduziert wird, dass die einzelnen Signale zu unterscheiden sind (Abbildung 2.98, unten), ist die Signalmultiplizität immer noch nicht sichtbar. Durch die Aufnahme von einem  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum bei dieser Temperatur konnten Korrelationssignale erhalten werden, die wertvolle Informationen für die endgültige Auswertung beitrugen. Nach dieser Messung konnten die Signale als verbreiterte Singulets, Dubletts und Dublett von Dubletts zugeordnet werden (Abbildung 2.99). Das  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -HMQC-Spektrum lieferte den endgültigen Aufschluss, der für die Auswertung nötig war. Bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  konnten Korrelationssignale erhalten werden, allerdings waren die  $^{13}\text{C}$ -Signale nicht erkennbar. Mit der Annahme, dass sich die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen in Methanol- $d_4$  und in  $\text{D}_2\text{O}$  nur minimal unterscheiden, konnten durch den Vergleich der zwei  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -HMQC-Spektren in Methanol- $d_4$  und  $\text{D}_2\text{O}$  alle Protonen identifiziert werden (Abbildung 2.100).

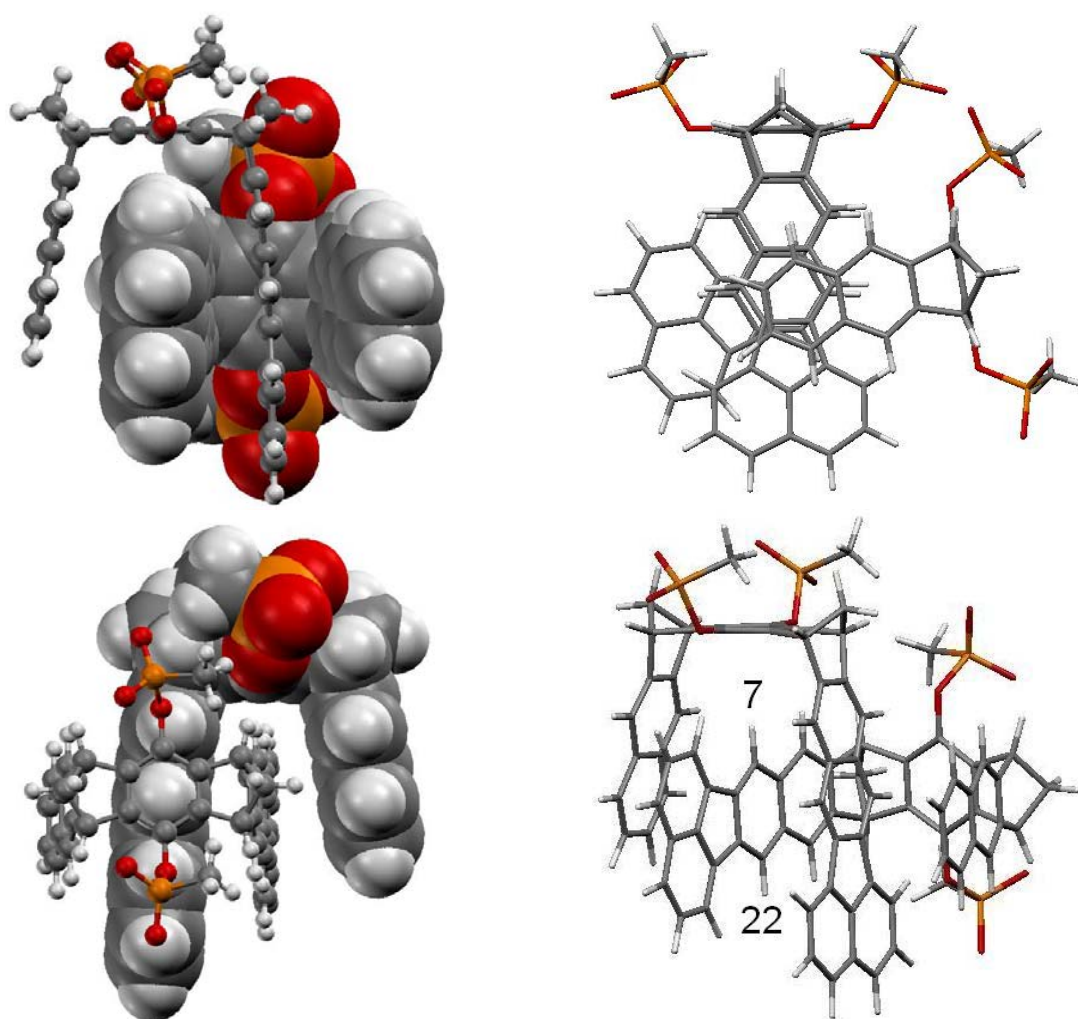


**Abbildung 2.99:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum der Klammer **58f** in  $\text{D}_2\text{O}$  bei  $80^\circ\text{C}$ ,  $[\mathbf{58f}] = 3.7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  (links) und in  $\text{CD}_3\text{OD}$  bei  $25^\circ\text{C}$  (rechts).



**Abbildung 2.100:** Links: Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -HMQC-Spektrum der Klammer **58f** in  $\text{D}_2\text{O}$  bei  $80^\circ\text{C}$ ,  $[\mathbf{58f}] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . Rechts: Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -HMQC-Spektrum der Klammer **58f** in  $\text{Methanol-}d_4$  bei  $25^\circ\text{C}$ .

Die Protonen, die die stärkste Hochfeldverschiebung erfahren, sind H-7 und H-22. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Benzo-[*k*]-fluoranthren-Seitenwand in Klammer **58f** in  $\text{D}_2\text{O}$  werden ähnlich stark verschoben, wie die entsprechenden Anthracen-Protonen in Klammer **9f**.<sup>[86, 129]</sup> Daraus lässt sich schließen, dass **58f** ein ähnliches Selbstaggregat bildet wie **9f**. Im Fall von **9f** wurde die Struktur-Zuordnung der dimeren und monomeren Klammern durch quantenchemische Berechnung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale von **9f** und  $(\mathbf{9f})_2$  erhärtet. In diesem Fall sind bisher noch keine quantenchemischen Berechnungen durchgeführt worden, aber mit Kraftfeld-Rechnungen (Monte-Carlo-Konformerens-Suche, Amber\*,  $\text{D}_2\text{O}$ ) wurde als Energieminimum die in Abbildung 2.101 gezeigte Dimerenstruktur  $(\mathbf{58f})_2$  gefunden. Bei dieser Struktur weist eins der Protonen H-7 und H-22 jeweils auf den substituierten Benzolring der zentralen "Spacer"-Einheit der anderen Klammer.

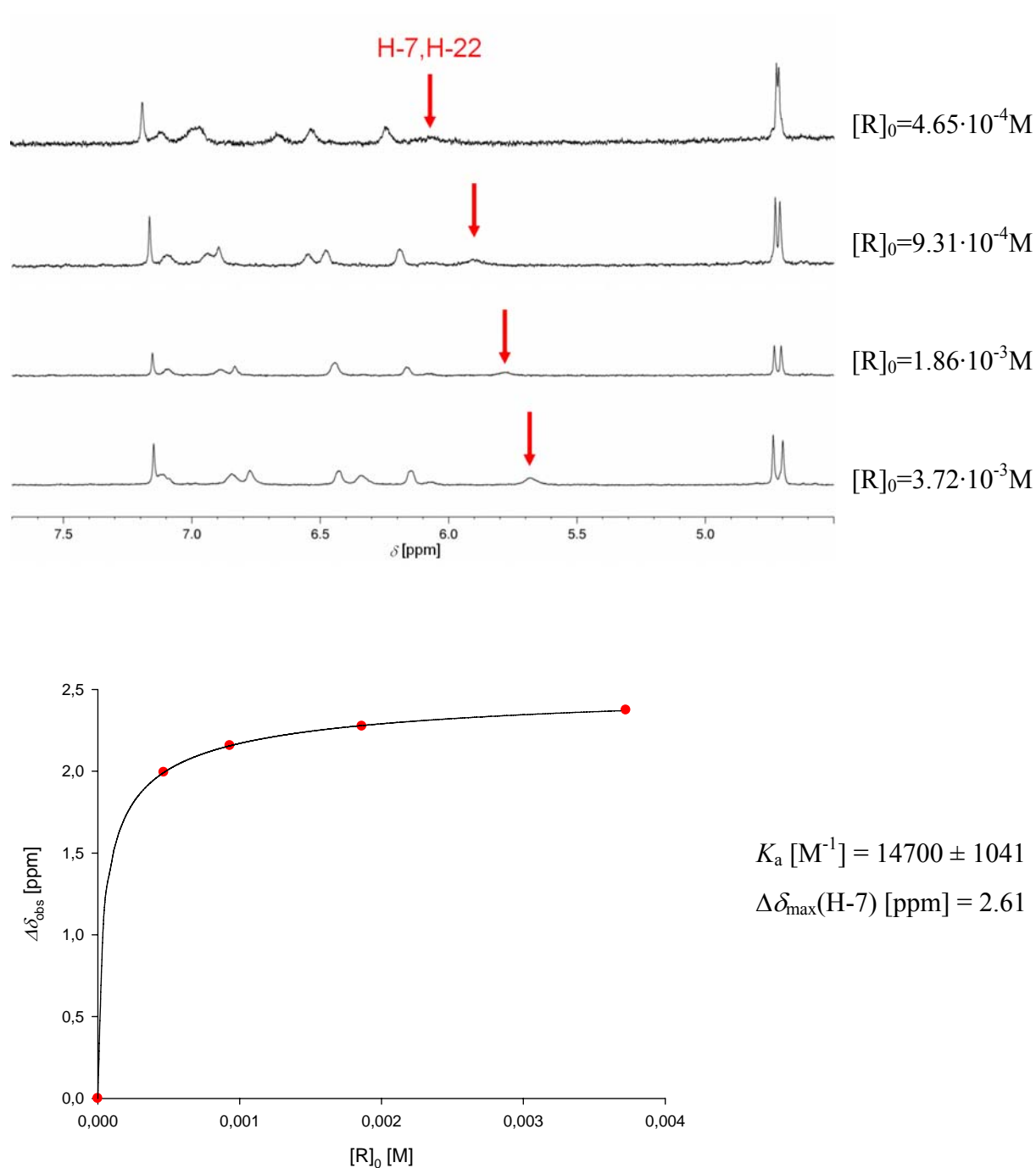


**Abbildung 2.101:** Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber\*, 5000 Strukturen) ermittelte Minimumstruktur des Dimers  $(\mathbf{58f})_2$ . Vier Ansichten.

In der in Abbildung 2.101 gezeigten Dimerenstruktur (**58f**)<sub>2</sub> sind die Protonen auf der Vorderseite der Seitenwand, z.B. H-21, H-22, H-1, H-2, H-3, jeweils chemisch nicht äquivalent zu den entsprechenden Protonen auf der Hinterseite derselben Seitenwand, z. B. H-8, H-7, H-6, H-5, H-4. Durch rasche Dissoziation des Dimeren und Assoziation der Monomeren kommt es zu einem Austausch der jeweils im Monomeren äquivalenten Protonen, so dass nur Mittelwertsignale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu beobachten sind. Die bei Raumtemperatur beobachtete Signalverbreiterung des Dimeren (**58f**)<sub>2</sub> weist darauf hin, dass dieser Austauschprozess bei dieser Temperatur schon recht langsam bezüglich der "NMR-Zeitskala" verläuft, aber immer noch zu schnell, um die individuellen <sup>1</sup>H-NMR-Signale der im Dimeren nicht-äquivalenten Protonen zu beobachten.

Nachdem die NMR-Untersuchungen in D<sub>2</sub>O starke Hinweise auf die Eigenassoziation der Klammer **58f** in wässriger Lösung geliefert haben, war als nächstes die Bestimmung der Konstante  $K_{\text{dim}}$  geplant. Da bei Raumtemperatur keine Signal-Zuordnung der aromatischen Protonen möglich ist, kann eine Verdünnungstitration bei dieser Temperatur nicht ausgewertet werden und demzufolge keine Eigenassoziationskonstante  $K_{\text{dim}}$  bei Raumtemperatur direkt bestimmt werden. Bei höheren Temperaturen wird die Linienverbreiterung reduziert und somit konnten die Signale zugeordnet werden, so dass bei diesen Temperaturen eine NMR-Titration möglich sein sollte.

Die experimentellen Daten der <sup>1</sup>H-NMR-Titrationskurven und die daraus erhaltenen Titrationskurven sind in Kapitel 4.4.1.3 ausführlich beschrieben. Die chemischen Verschiebungen der Klammer **58f** in Methanol werden als  $\delta_0$ -Werte für die vollständig dissoziierte Klammer verwendet, da die entsprechenden Werte in Wasser nicht bekannt sind. Da die daraus berechneten Änderungen der chemischen Verschiebungen fehlerbehaftet sind, wurden für die Auswertung der Titration die Protonen H-7 und H-22, die am stärksten hochfeldverschoben sind, verwendet. Auf diese Weise konnte der Fehler minimiert werden. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der <sup>1</sup>H-NMR-Titrationskurven ist in Tabelle 2.27 aufgeführt.



**Abbildung 2.102:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (oben) und Titrationskurve (unten) der Verdünnungstitration von **58f** bei 80 °C. Die Konzentrationen des Rezeptors wurden in jedem Verdünnungsschritt jeweils um die Hälfte erniedrigt. Methanol wurde als interner Standard verwendet.



**Tabelle 2.27:** Eigenassoziation  $K_{\text{dim}}$  [ $\text{M}^{-1}$ ], Gibbs-Assoziationsenthalpien  $\Delta G$  [kcal/mol] und komplex-induzierte  $^1\text{H}$ -NMR-Sättigungsverschiebungen der Rezeptorprotonen  $\Delta\delta_{\text{max}}$  [ppm] von **58f** in  $\text{D}_2\text{O}$  bei den angegebenen Temperaturen [ $^{\circ}\text{C}$ ].

T	$K_{\text{dim}}$	$\Delta G$	$\Delta\delta_{\text{max}}$ (H-7, H-22)
50	142300*	-7.58*	2.78*
65	43500	-7.14	2.62
80	14700	-6.70	2.61
95	8200	-6.56	2.46

\* Die Parameteranpassung konnte nur mit drei Messpunkten durchgeführt werden, dadurch sind diese Werte stark fehlerbehaftet.

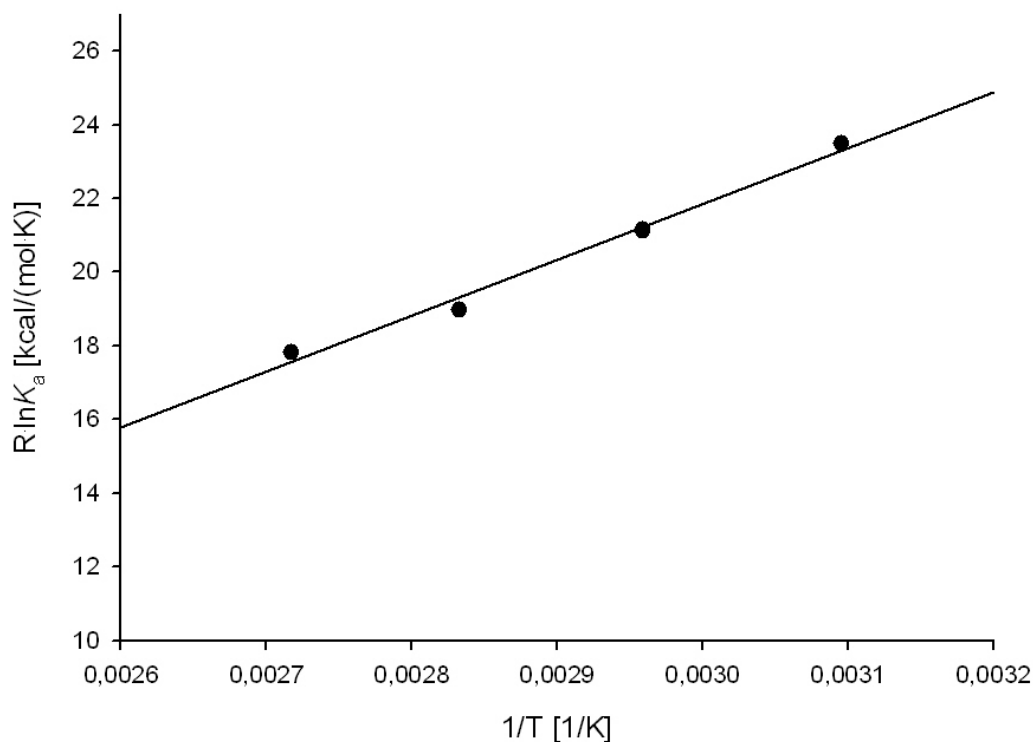
Die Durchführung von  $^1\text{H}$ -NMR-Verdünnungstitrationen bei höheren Temperaturen liefert die Eigenassoziationskonstanten bei verschiedenen Temperaturen. Durch Extrapolation der van't Hoffschen Reaktionsisotherme (Gleichung (35)) auf  $25^{\circ}\text{C}$  kann dann die Assoziationskonstante bei dieser Temperatur ermittelt werden.

$$\ln K_a = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (35)$$

$$R = 1.978 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Die Auswertung der  $^1\text{H}$ -NMR-Titrationen bei höheren Temperaturen liefert nicht nur die Eigenassoziationskonstante  $K_{\text{dim}}$  und die Gibbs-Assoziationsenthalpie  $\Delta G$ , sondern auch die thermodynamischen Parameter  $\Delta H$  und  $\Delta S$ .

In Abbildung 2.103 wird der lineare Zusammenhang, der zwischen  $\ln K_{\text{dim}}$  und  $1/T$  (berechnet aus den in Tabelle 2.27 aufgeführten Werten) besteht, gezeigt. Daraus ergibt sich, dass  $\Delta C_p = 0$  ist, was die Auswertung der Daten mit Hilfe der vereinfachten van't Hoffschen Reaktionsisotherme ermöglicht.



**Abbildung 2.103:** Van't Hoffsche Reaktionsisotherme für die Eigenassoziation von **58f**. Die lineare Regression ergibt:  $R \ln K_{\text{dim}} = 15177.19752 \text{ cal/mol} \cdot 1/T [1/\text{K}] - 23.68031 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $r^2 = 0.99$ .

Aus der Gleichung der linearen Regression (Abbildung 2.103, unten) werden zunächst sowohl die Assoziationsenthalpie  $\Delta H$ , als auch die Assoziationsentropie  $\Delta S$  erhalten. Nachfolgend kann über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung (36) die Gibbs-Assoziationsenthalpie  $\Delta G$  ermittelt werden.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (36)$$

In Tabelle 2.28 sind die bei 25 °C und 50 °C berechneten Werte angegeben.

**Tabelle 2.28:** Aus der Auswertung der van't Hoffschen Reaktionsisotherme erhaltene thermodynamische Daten der Eigenassoziation der Benzo-[k]-fluoranthren-Klammer **58f** in D<sub>2</sub>O bei 25 °C und bei 50 °C.

T [°C]	$\Delta H$ [kcal·mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S$ [cal·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	$\Delta G$ [kcal·mol <sup>-1</sup> ]	$K_{\text{dim}}$ [M <sup>-1</sup> ]
25	-15.2	-23.7	-8.1	961700
50	-15.2	-23.7	-7.5	131100

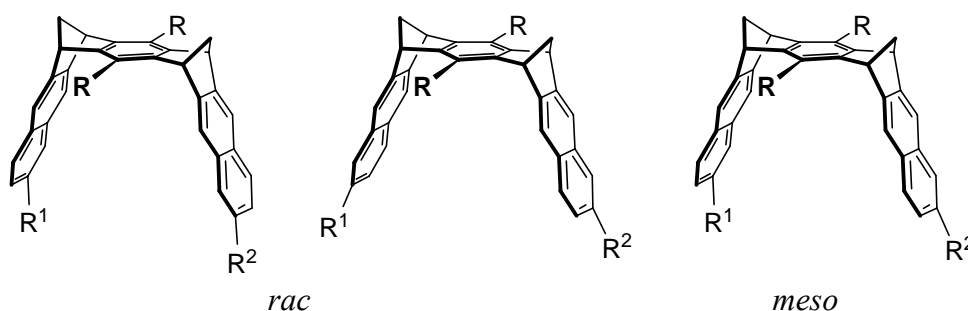
Die Assoziationskonstante, die aus der  $^1\text{H}$ -NMR-Titration bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten wurde und die durch die wenigen Messpunkte vermutlich sehr stark fehlerbehaftet war, stimmt mit dem aus der van't Hoff'schen Reaktionsisotherme auf  $50\text{ }^\circ\text{C}$  extrapolierten Wert sehr gut überein ( $K_{\text{dim}} = 142000\text{ M}^{-1}$  gegenüber  $K_{\text{dim}} = 131100\text{ M}^{-1}$ ). Aus der Temperaturabhängigkeit von  $K_{\text{dim}}$  lässt sich die Eigenassoziationskonstante  $K_{\text{dim}}$  der Klammer **58f** bei Raumtemperatur extrapolieren, die danach  $K_{\text{dim}} = 9.62 \cdot 10^5\text{ M}^{-1}$  beträgt. Infolgedessen ist das Dimere (**58f**)<sub>2</sub> um den Faktor 6 stabiler, als das entsprechende Dimere der Anthracen-Klammer (**9f**)<sub>2</sub>.

Hydrophobe Wechselwirkungen spielen für Stabilität und Struktur von Supramolekülen in Wasser eine entscheidende Rolle.<sup>[26]</sup> Üblicherweise wird angenommen, dass je größer die Oberfläche des gelösten Stoffes ist, desto mehr nehmen die hydrophoben Wechselwirkungen zu. Da die Gesamtfläche der Klammer **58f** deutlich größer ist, als die der Anthracen-Klammer **9f**, steht die erhöhte Stabilität des Dimeren (**58f**)<sub>2</sub> gegenüber (**9f**)<sub>2</sub> im Einklang mit dieser Annahme. Nach dem klassischen hydrophoben Effekt kommt es während der Aggregation des gelösten Stoffes zur Freisetzung von Wassermolekülen in das Lösungsmittel. Es handelt sich somit um einen entropiegesteuerten Vorgang, da dieser unter Entropiezunahme verläuft.<sup>[26, 176]</sup>

Den thermodynamischen Parametern zufolge, die mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Titration bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden, ist die Eigenassoziation der Klammer **58f** enthalpiegesteuert ( $\Delta H \ll 0$ ). Diese enthalpische, treibende Kraft wird zum Teil durch einen ungünstigen Entropieanteil ( $T\Delta S < 0$ ) kompensiert. Diese Ergebnisse deuten auf einen erheblichen Beitrag des nicht klassischen hydrophoben Effekts hin, der sich bereits bei der Eigenassoziation anderer Klammern und Pinzetten als entscheidend erwiesen hat.<sup>[86, 129]</sup> Die enthalpische treibende Kraft beruht möglicherweise auf den zahlreichen nichtkovalenten attraktiven Wechselwirkungen, die bei der Eigenassoziation gebildet werden. Den ungünstigen Entropieanteil lässt sich dadurch erklären, dass die recht unpolaren Klammern kaum von Wassermolekülen solvatisiert werden. Aus diesem Grund erfolgt bei der Dimerenbildung keine Freisetzung von Lösungsmittelmolekülen, die zur günstigen Entropiezunahme führt. Neue Untersuchungen haben gezeigt, dass in vielen Erkennungsprozessen hydrophobe Wechselwirkungen auch auf einen solchen Enthalpiegewinn beruhen.<sup>[26, 177-180]</sup>

## 2.2 Molekulare Klammern mit elektronendonator-substituierten Naphthalin-Seitenwänden

Bisher wurden zahlreiche Klammern mit substituierten Naphthalin-Seitenwänden synthetisiert, die faktisch ausnahmslos Elektronenakzeptor-Substituenten tragen. In Abbildung 2.104 sind einige dieser Klammern gezeigt, die schlechtere Rezeptoreigenschaften als die entsprechenden terminal-unsubstituierten Naphthalin-Klammern **6** aufweisen. Während bei der Synthese von terminal monosubstituierten Klammern lediglich zwei chirale Klammern erhalten werden (zwei Enantiomere), besteht das Produkt der Synthese der terminal disubstituierten Klammern aus einem Gemisch aus drei Verbindungen, zwei Enantiomere (*rac*) und ein achirales Diastereomer (*meso*).



$R = \text{OAc}, \text{OMe}, \text{OH}$

**21** :  $R^1 = \text{CO}_2\text{CH}_3, R^2 = \text{H}$

**22** :  $R^1 = \text{NO}_2, R^2 = \text{H}$

**23** :  $R^1 = R^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$

**24** :  $R^1 = R^2 = \text{NO}_2$

**85** :  $R^1 = R^2 = \text{Br}$

**86** :  $R^1 = R^2 = \text{CONH}_2$

**Abbildung 2.104:** Einige der bisher synthetisierten Klammern mit substituierten Naphthalin-Seitenwänden.

Um herauszufinden, welche Bedeutung die elektrostatischen Wechselwirkungen für die Komplexbildung besitzen, sollten in dieser Arbeit auch die supramolekularen Eigenschaften von Klammern mit Elektronendonator-Substituenten untersucht werden.

Die Synthese der Klammer **87** mit vier Amino-Substituenten an den terminalen Benzolringen nach dem in Abbildung 2.105 gezeigten Retrosyntheschema blieb bislang erfolglos. Dieser Syntheseweg scheiterte schon nach der ersten Stufe, da die NBS-Bromierung von 1,2-Dinitro-*o*-xylol **90** nicht zur Tetrabromverbindung **89** führt.

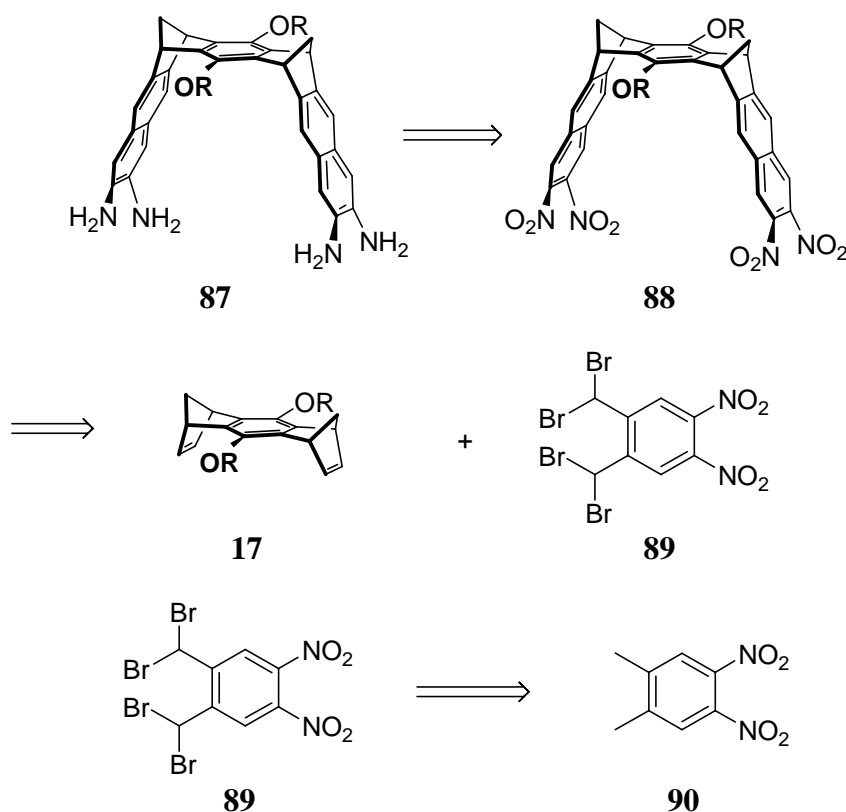


Abbildung 2.105: Retrosyntheschema von **87**.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der elektrophilen aromatischen Substitution der Klammer. Die elektrophile aromatische Substitution, die zu den klassischen Methoden zur Herstellung substituierter Aromaten gehört, erweist sich hier wegen der nicht zu erwartenden Chemoselektivität als wenig erfolgsversprechend. Außerdem müßte man in diesem Fall über die entsprechenden Nitroverbindungen gehen. Die von Madenci<sup>[103]</sup> hergestellten dinitrosubstituierten Klammern *meso*- und *rac*-**24** wurden für die Synthese der entsprechenden diaminosubstituierten Klammern bisher nicht eingesetzt, da die Arbeiten von Madenci und diese Arbeit teilweise parallel zueinander durchgeführt wurden. Zu den klassischen Methoden zur Herstellung von aminosubstituierten Aromaten gehört auch die nucleophile aromatische Substitution, für die die entsprechenden halogensubstituierten Aromaten als Ausgangsprodukte benötigt werden. Wenn die nucleophile aromatische Substitution unter milden Bedingungen chemoselektiv verlaufen soll, sind außerdem

elektronenziehende Gruppen in *ortho*- und/oder *para*-Stellung zu den Halogensubstituenten erforderlich.

Zu den relativ neuen Methoden für die Herstellung von Arylaminen zählen die Palladium-katalysierten Synthesen. Im Jahre 1983 erfolgte die erste Palladium-katalysierte Darstellung eines Arylamins.<sup>[181]</sup> Hier wurde diese Methode ausgewählt, um zu den gewünschten amino-substituierten Klammern zu kommen.<sup>[182]</sup> Dabei handelt es sich um die Umsetzung von Arylhalogeniden mit sekundären Aminen zu tertiären Arylaminen. Als erstes ist die Synthese einer diamino-substituierten molekularen Klammer **91** geplant, in der die Amino-Substituenten Pyrrolidin-Ringe sind. Später soll auch die Synthese einer tetrapyrrolidino-substituierten molekularen Klammer versucht werden. So wird man den Einfluss der steigenden Zahl an Elektronendonator-Substituenten auf die supramolekularen Eigenschaften untersuchen können.

### 2.2.1 Terminal dipyrrolidino-substituierte molekulare Klammern 91

Der allgemeine Reaktionszyklus der von Buchwald<sup>[182]</sup> und Hartwig<sup>[183]</sup> beschriebenen Palladium-katalysierten Aminierung ähnelt denen anderer Palladium-katalysierter Kreuzkupplungsreaktionen sehr. Unterscheidungsmerkmal stellt die Bildung des Palladium-Amidkomplexes, anstelle der Transmetallierung, dar. Die Vielzahl an Liganden, Basen und Substraten, die verwendet werden können, machen die Formulierung eines einheitlichen Mechanismus für die C-N Kreuzkupplung schwer. Die Einzelheiten des Katalysezykluses werden in Abbildung 2.106 veranschaulicht. Dargestellt wird der generelle Mechanismus, der zwei Alternativen zur Bildung des Palladium-Amid-Komplexes berücksichtigt.

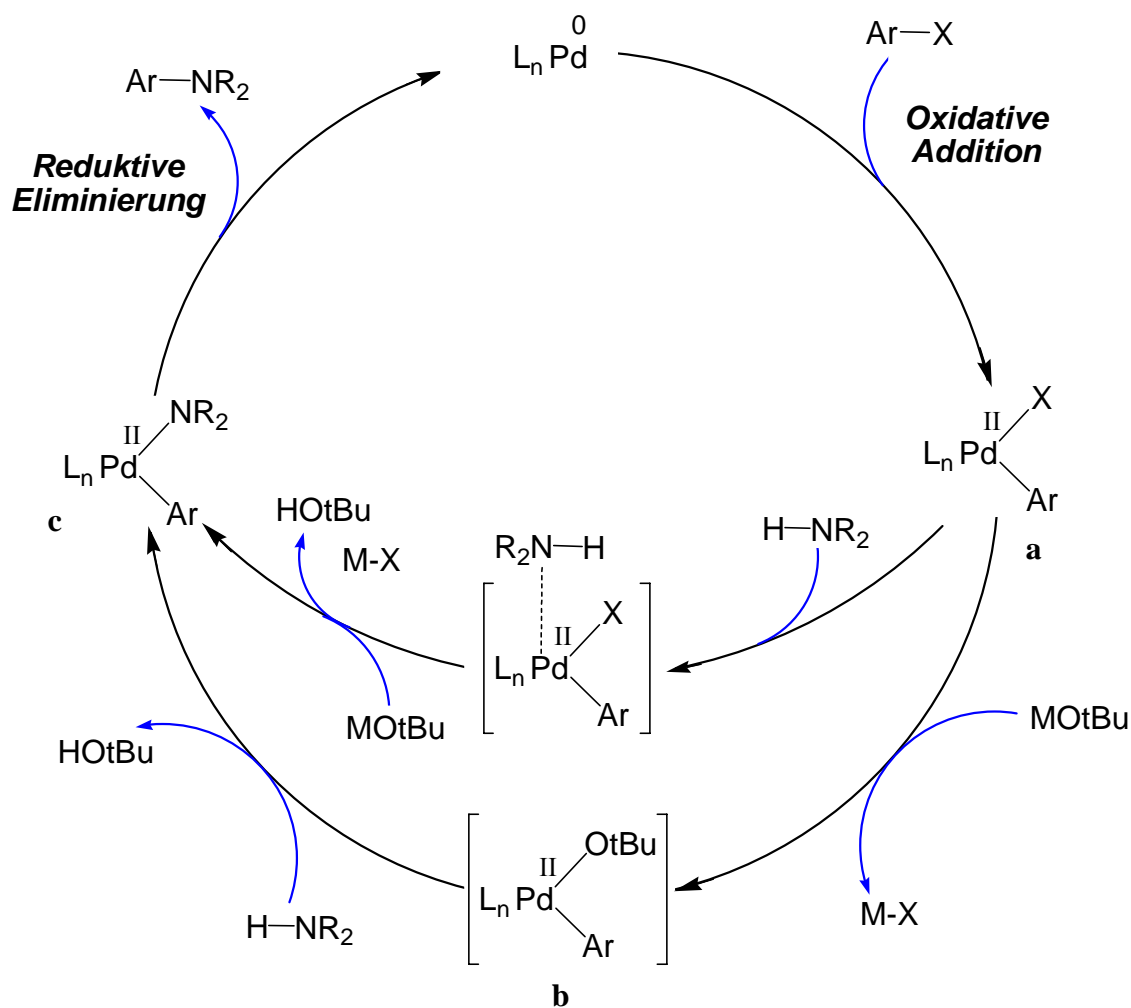


Abbildung 2.106: Katalysezyklus der Palladium-katalysierten Aminierung.<sup>[183-185]</sup>

Ausgehend von der Palladium(0)spezies erfolgt zunächst eine oxidative Addition in die C-X Bindung des Halogenaromaten. Der Austausch des Halogens gegen das Basenanion hat die Ausbildung von **b** zufolge. Nachfolgend kann das Amin in einem internen Deprotonierungsschritt den Amidkomplex **c** bilden. Nach der Alternative wird zuerst durch Koordination des Amins an den Palladium(II)-Komplex die Azidität des Amins erhöht und durch die Base unter Ausbildung des Amidkomplexes deprotoniert. In beiden Fällen wird der Kreislauf durch eine reduktive Eliminierung unter Freisetzung des Arylamins und Rückbildung des Katalysators geschlossen.

### 2.2.1.1 Retrosynthese

Aufgrund der Reaktionsbedingungen der Palladium-katalysierten Synthese können die diacetoxy-substituierten Verbindungen nicht in diese Reaktion eingesetzt werden. Stattdessen muss mit den dimethoxy-substituierten Klammern gearbeitet werden. Wie das Retrosyntheschema in Abbildung 2.107 zeigt, könnte Klammer **91d** in einer Stufe aus der bekannten terminal dibromsubstituierten Klammer **85d** erhalten werden.

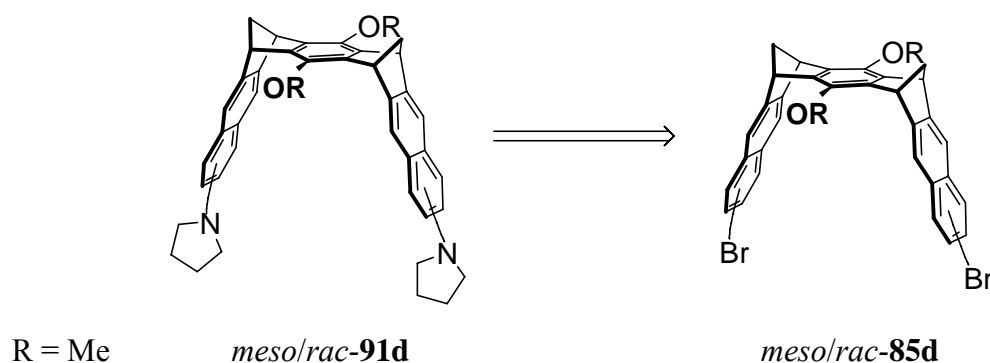


Abbildung 2.107: Retrosynthese von **91d**.

### 2.2.1.2 Synthese der terminal dipyrrolidino-substituierten molekularen Klammern

In der Literatur wurde die ausgewählte Synthesemethode mit Brombenzol beschrieben.<sup>[183, 184]</sup> Bei den Seitenwänden der Klammer handelt es sich jedoch um Naphthalin-Systeme. Deswegen wird die Synthese zunächst mit einer Modellverbindung durchgeführt, 2-Bromnaphthalin **92** (Abbildung 2.108).

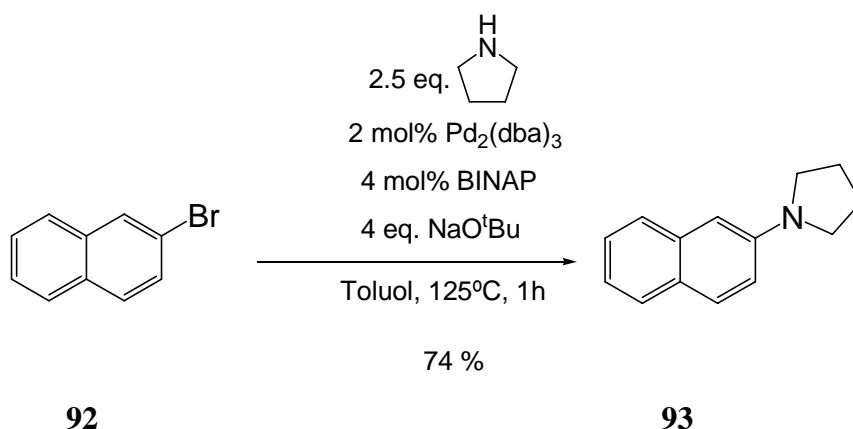
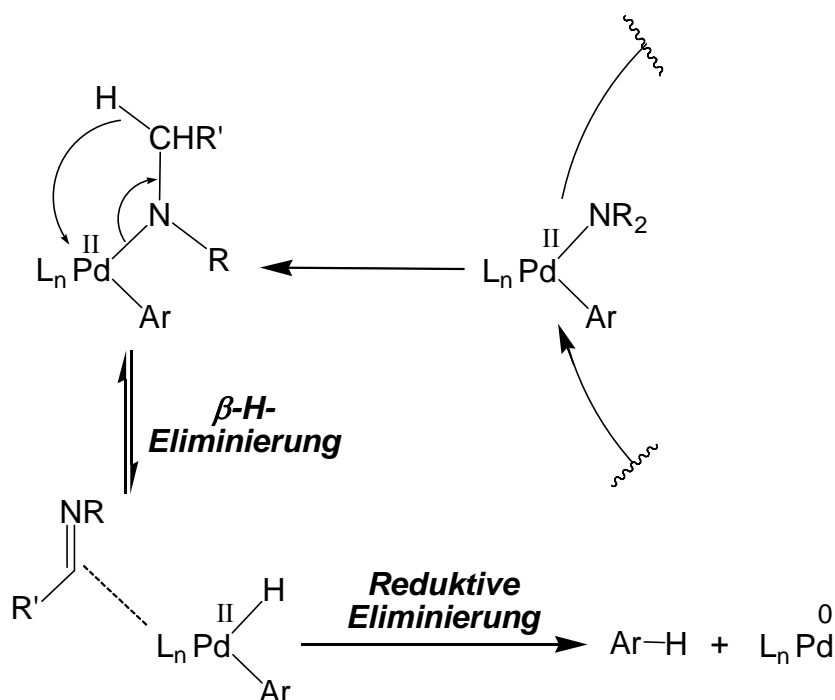


Abbildung 2.108: Synthese von **93** durch eine Palladium-katalysierte Aminierung.

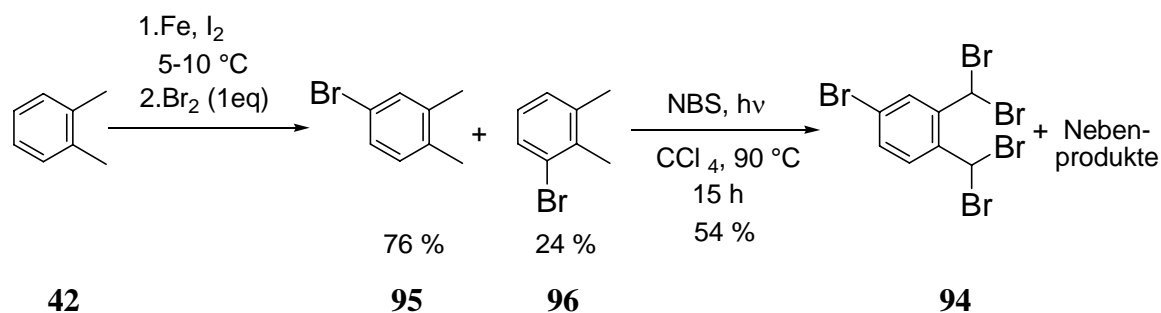


Die Palladium-katalysierte Aminierung von 2-Bromnaphthalin **92** liefert das gewünschte 2-Aminonaphthalin **93** in 74 %iger Ausbeute. Typische Nebenreaktion in der Palladium-katalysierten Aminierung ist die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung (Abbildung 2.109), die nach einer reduktiven Eliminierung zum entsprechenden Arylwasserstoff führt. Dementsprechend wurde in dieser Reaktion durch DC und Vergleich mit einem Naphthalin-Standard, Naphthalin als Nebenprodukt nachgewiesen.



**Abbildung 2.109:** Typische Nebenreaktionen bei der Hartwig-Buchwald Reaktion.

Die Synthese der Dibromklammer **85d** beginnt mit der Herstellung des Pentabrom-*o*-xylols **94**. Dieses wird in zwei Stufen aus *o*-Xylol erhalten (Abbildung 2.110). Die elektrophile Bromsubstitution von *o*-Xylol **42** erfolgte nach der Methode von Klingsberg,<sup>[121]</sup> die eine höhere Ausbeute an dem gewünschten Produkt **95** liefert. Nach der Aufarbeitung wird ein Gemisch aus **95** und **96** (76:24) erhalten. Die nachfolgende Photobromierung des Gemisches mit NBS führt zu einer Mischung bromierter Produkte, die an **94** angereichert ist. Durch Digerieren in Cyclohexan:Ethylacetat (30:1), bleibt das erwünschte Produkt **94** als unlöslicher Feststoff zurück und kann abfiltriert werden. Die Tetrabromierung von **96** läuft vermutlich aus sterischen Gründen bei diesen Reaktionsbedingungen nicht vollständig ab, so dass die partiell bromierten Produkte, ausgehend von **96**, bei der Aufarbeitung abgetrennt werden. Die Ausbeute an **94** beträgt 54 %.<sup>[186]</sup>

Abbildung 2.110: Synthese von **94**.

Analog zur Naphthalin-Klammer-Synthese wird Klammer **85d** ausgehend von **94** und Bisdienophil **17d** hergestellt. Es wird ein Gemisch aus drei Isomeren erhalten, *meso*-**85d** und *rac*-**85d** (zwei Enantiomere). Die Ausbeute beträgt 50 % (Abbildung 2.111). Sowohl **85b** als **85d** wurden während der Diplomarbeit<sup>[186]</sup> bereits synthetisiert. In Kooperation mit der Arbeitsgruppe Dötz (Universität Bonn) erfolgte die Trennung der Diastereomeren *meso*-**85b** und *rac*-**85b** und der Diastereomeren *meso*-**85d** und *rac*-**85d** mit Hilfe von HPLC (Knauer Eurospher 100 Si präp. 4 x 250 mm Säule inklusive Vorsäulenkartusche). Als Laufmittel wurde Hexan/MTBE, (4:1) verwendet. Daher ist das *meso/rac* Verhältnis bekannt und beträgt in beiden Fällen (3:2).

Für die Synthese der terminal dipyrrolidino-substituierten molekularen Klammern wurde allerdings mit dem Isomerengemisch gearbeitet, das in größeren Mengen herstellbar ist. Die Synthese chiraler Klammern, um eventuell eine chirale Diskriminierung von Gastmolekülen zu erreichen, wird in der Doktorarbeit von S. Madenci,<sup>[103]</sup> sowie in einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Y. Inoue, (Universität von Osaka, Japan) schon ausführlicher untersucht.<sup>[187]</sup>

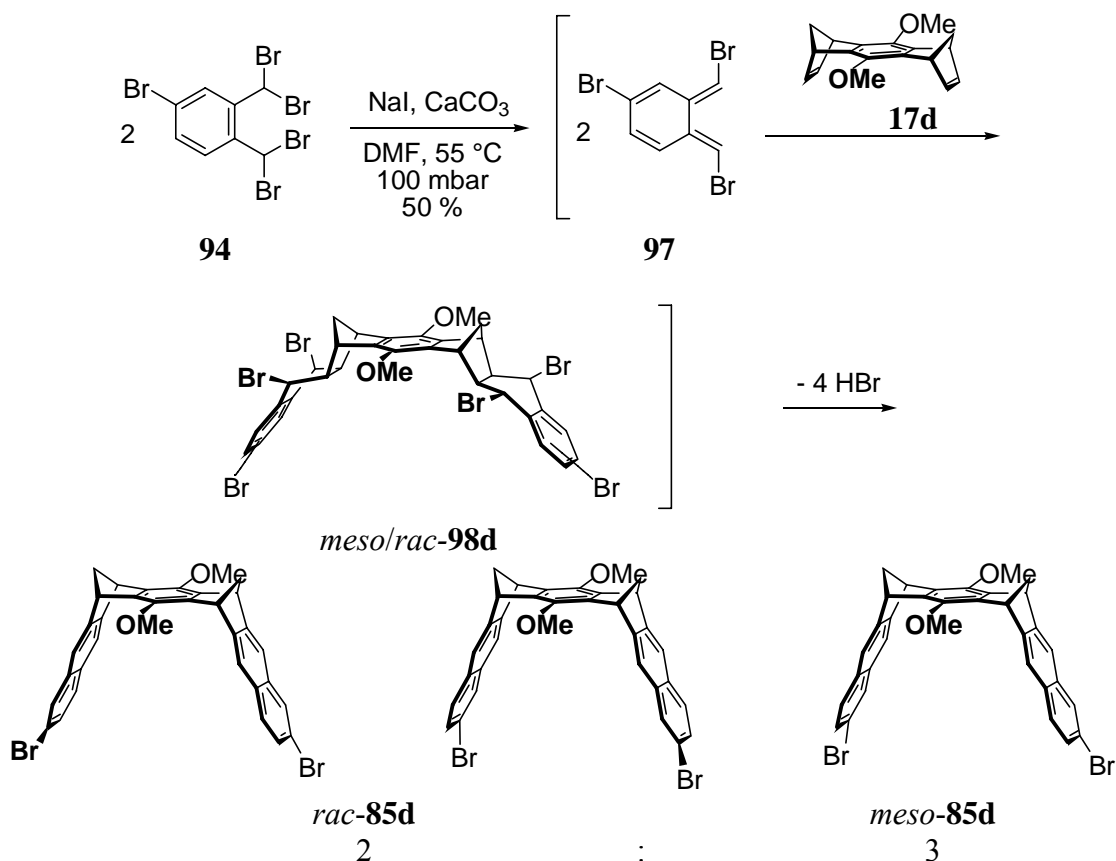


Abbildung 2.111: Synthese der Dibromsubstituierten molekularen Klammer **85d**.

In dieser Arbeit liegt das Hauptinteresse auf der Untersuchung, wie sich die supramolekularen Eigenschaften der Klammern verändern, wenn die Seitenwände mit Elektronendonoren substituiert sind. Aus diesem Grund wurde auf die aufwendige Trennung der diastereomeren und enantiomeren Klammern verzichtet. Das Isomerengemisch wird von nun an mit der in Abbildung 2.112 gezeigten Struktur symbolisiert.

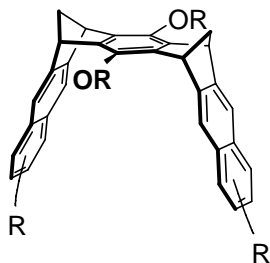
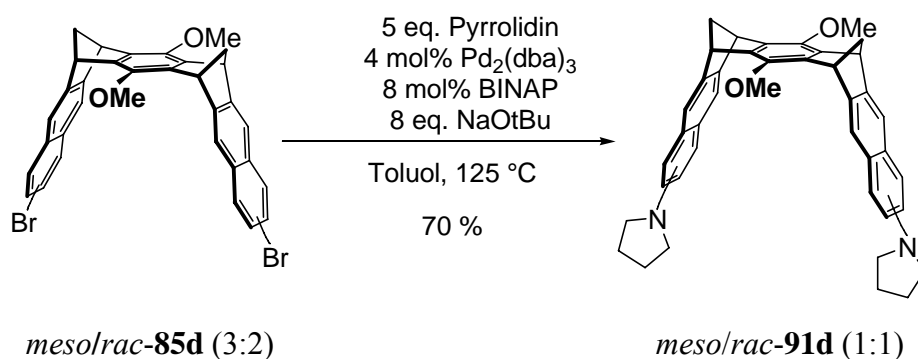


Abbildung 2.112: Struktur, die das Isomerengemisch (*meso/rac*) symbolisiert.

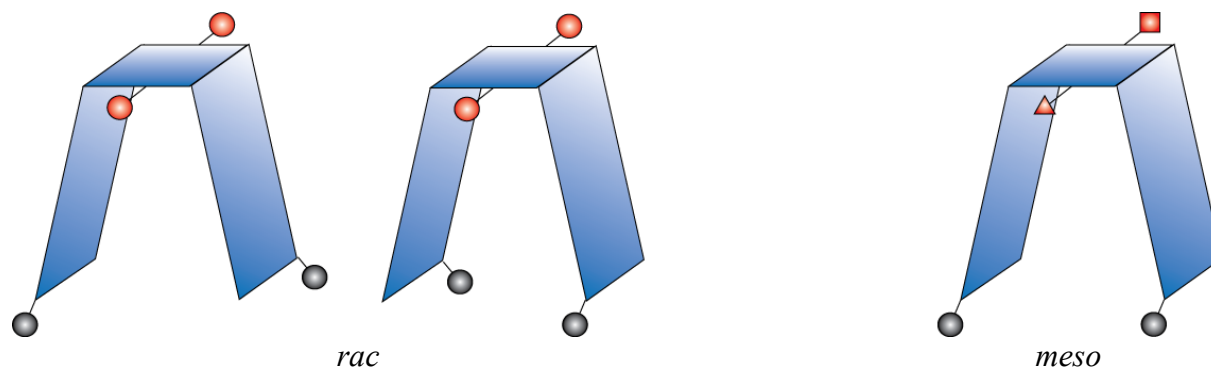
Die Palladium-katalysierte Aminierung eines *meso/rac* (3:2)-Gemisches liefert nach säulenchromatographischer Trennung ein *meso/rac* (1:1)-Gemisch der diamino-substituierten Klammern **91d** in 70 %iger Ausbeute. Die Struktur der neuen Klammer **91d** wurde mittels

NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$ ), IR, UV-Vis und MS charakterisiert (experimenteller Teil, Kapitel 4.3.4).



**Abbildung 2.113:** Synthese der terminal dipyrrolidino-substituierten Klammer **91d**.

Für das Racemat der an den terminalen Benzolringen disubstituierten Klammern wird erwartet, dass die O-Methylsubstituenten an der zentralen Benzol-"Spacer"-Einheit chemisch und damit auch magnetisch äquivalent sind und im  $^1\text{H}$ -NMR nur ein Signal aufweisen. Dagegen erwartet man für die *meso*-Verbindung, dass die beiden O-Methylgruppen chemisch nicht äquivalent sind und damit die Möglichkeit besteht, dass sie auch magnetisch nicht äquivalent sind und im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwei Signale zeigen (Abbildung 2.114).



**Abbildung 2.114:** Schematische Darstellung der drei chemisch nichtäquivalenten Substituenten an der Benzol-"Spacer"-Einheit in einem *meso/rac*-Gemisch.

Tatsächlich findet man in dem Aminierungsprodukt von **85d** im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum im Verhältnis 1:2:1 drei Singulettts bei  $\delta = 3.822$ ,  $3.828$  und  $3.833$  ppm, die den O-Methylprotonen zuzuordnen sind. Die Signale bei  $\delta = 3.822$  und  $3.833$  ppm, die die gleiche Intensität aufweisen, sind den O-Methylgruppen von *meso-91d*, und das Singulett bei  $\delta =$

3.828 ppm den O-Methylprotonen von *rac*-**91d** zuzuordnen. Demnach hat die Reaktion des *meso/rac* (3:2)-Gemisches von *meso/rac*-**85d** ein (1:1)-Gemisch von *meso/rac*-**91d** geliefert.

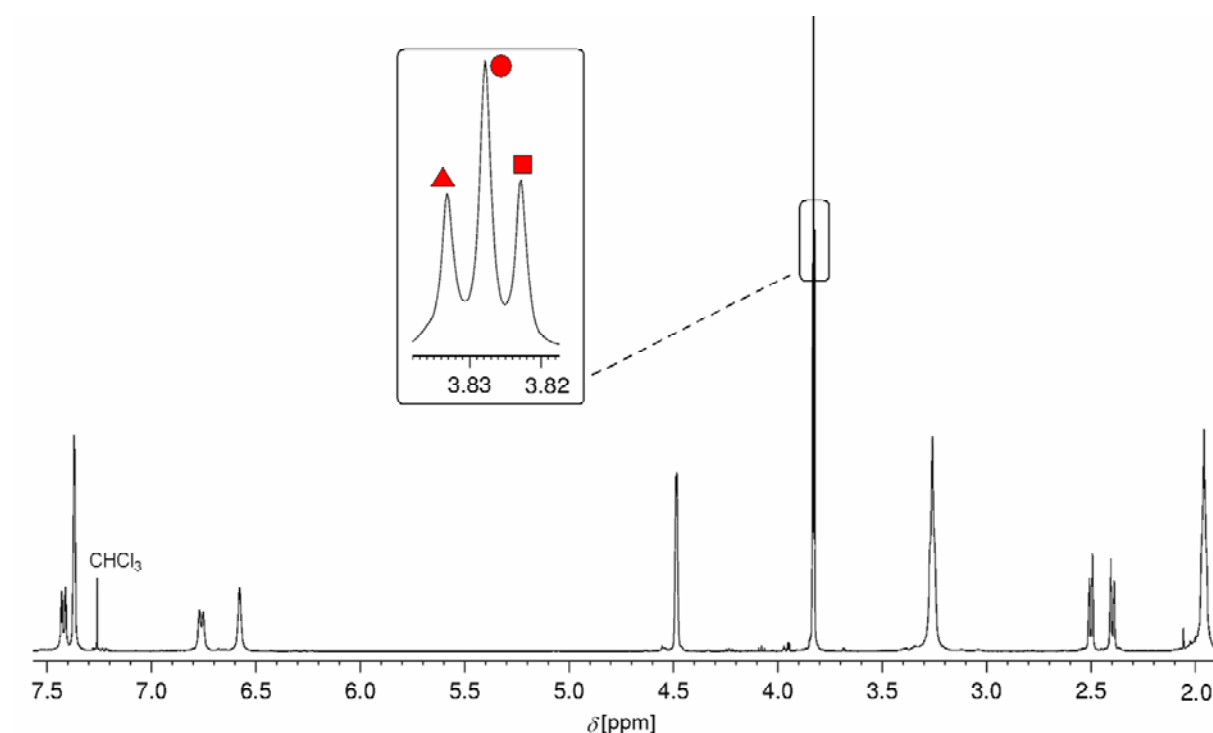


Abbildung 2.115:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von *meso/rac*-**91d**.

Betrachtet man die *meso/rac* Verhältnisse vor und nach der Reaktion, erkennt man, dass *rac*-**85d** mit einer Ausbeute von 88 % zu *rac*-**91d** reagiert, während *meso*-**85d** *meso*-**91d** nur in einer Ausbeute von 58 % ergibt (Tabelle 2.29). Bei dieser Rechnung geht man davon aus, dass die Aminierung chemoselektiv verläuft, wie sie auch für die Aminierung von 2-Bromonaphthalin **93** beobachtet wird.

**Tabelle 2.29:** Errechnung der Ausbeute von *meso*-**91d** und *rac*-**91d**.

	Verhältnis <i>meso/rac</i>	mol	mol <i>meso</i>	mol <i>rac</i>
vor der Reaktion	3:2	x	$\frac{3x}{5}$	$\frac{2x}{5}$
nach der Reaktion	1:1	0.7x *	0.35x	0.35x
Ausbeute <i>meso</i>		$\frac{0.35x}{\frac{3x}{5}} \cdot 100 = 58\%$		
Ausbeute <i>rac</i>		$\frac{0.35x}{\frac{2x}{5}} \cdot 100 = 88\%$		

\* Die Gesamtausbeute beträgt 70%.

Klammer **91d** kann durch Etherspaltung mit Bortribromid in die Hydrochinonklammer **91c** überführt werden (Abbildung 2.116). Die Struktur der neuen Klammer **91c** wurde mittels NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$ ), IR, UV-Vis und MS charakterisiert (experimenteller Teil, Kapitel 4.3.4). Das *meso/rac*-Verhältnis wird in diesem Fall aus der Intensität der  $^1\text{H}$ -NMR-Signalen bei  $\delta = 8.43$ ,  $8.44$  und  $8.46$  ppm, die den beiden chemisch und auch magnetisch nicht äquivalenten Hydroxy-Gruppen von *meso*-**91c** (zwei Signale bei  $\delta = 8.43$ ,  $8.46$  ppm) und den chemisch äquivalenten Hydroxy-Gruppen von *rac*-**91c** (ein Signal bei  $\delta = 8.44$  ppm) zuzuordnen sind, zu (1:1) ermittelt (vgl. Kapitel 4.3) und bleibt somit unverändert.

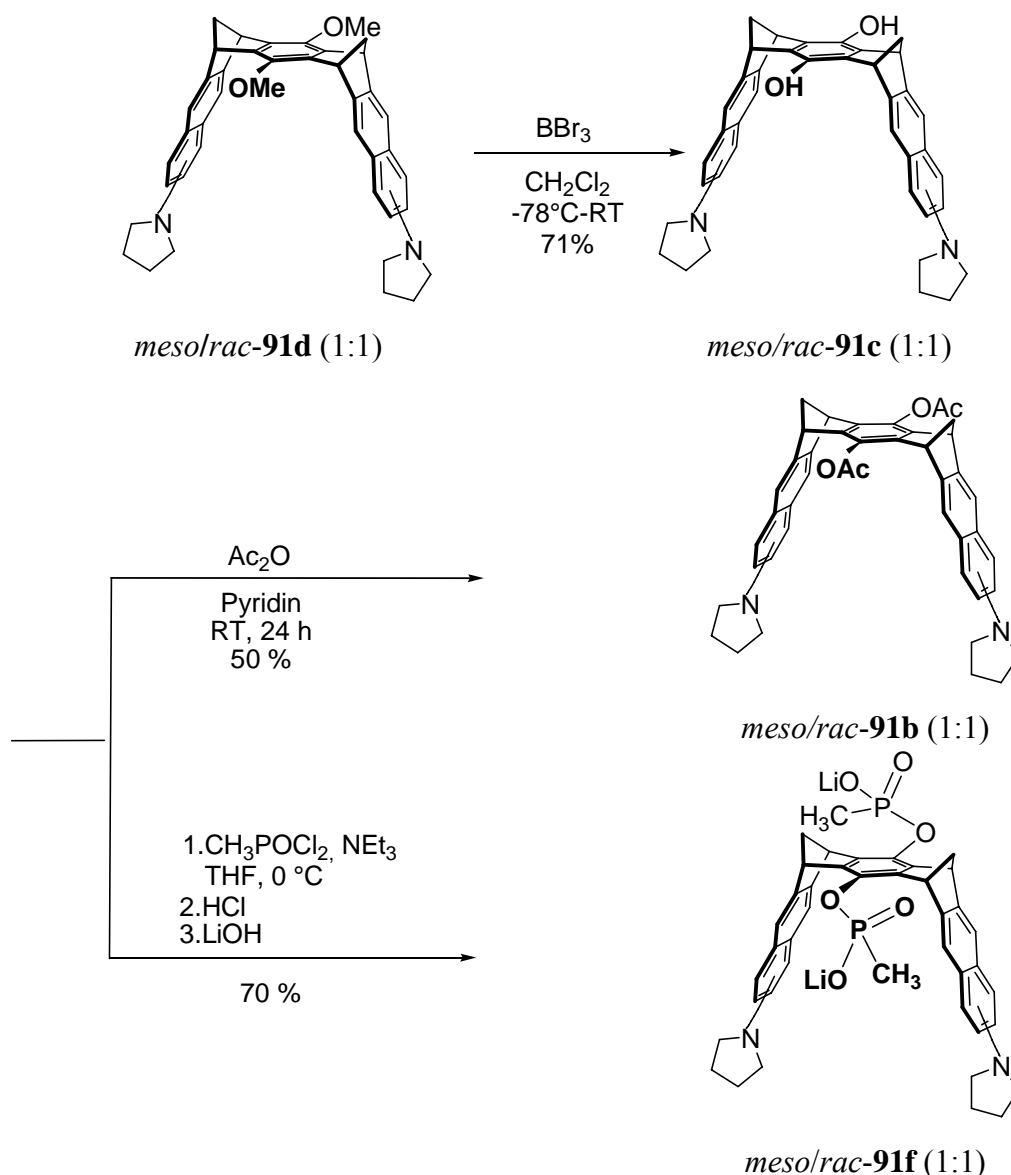
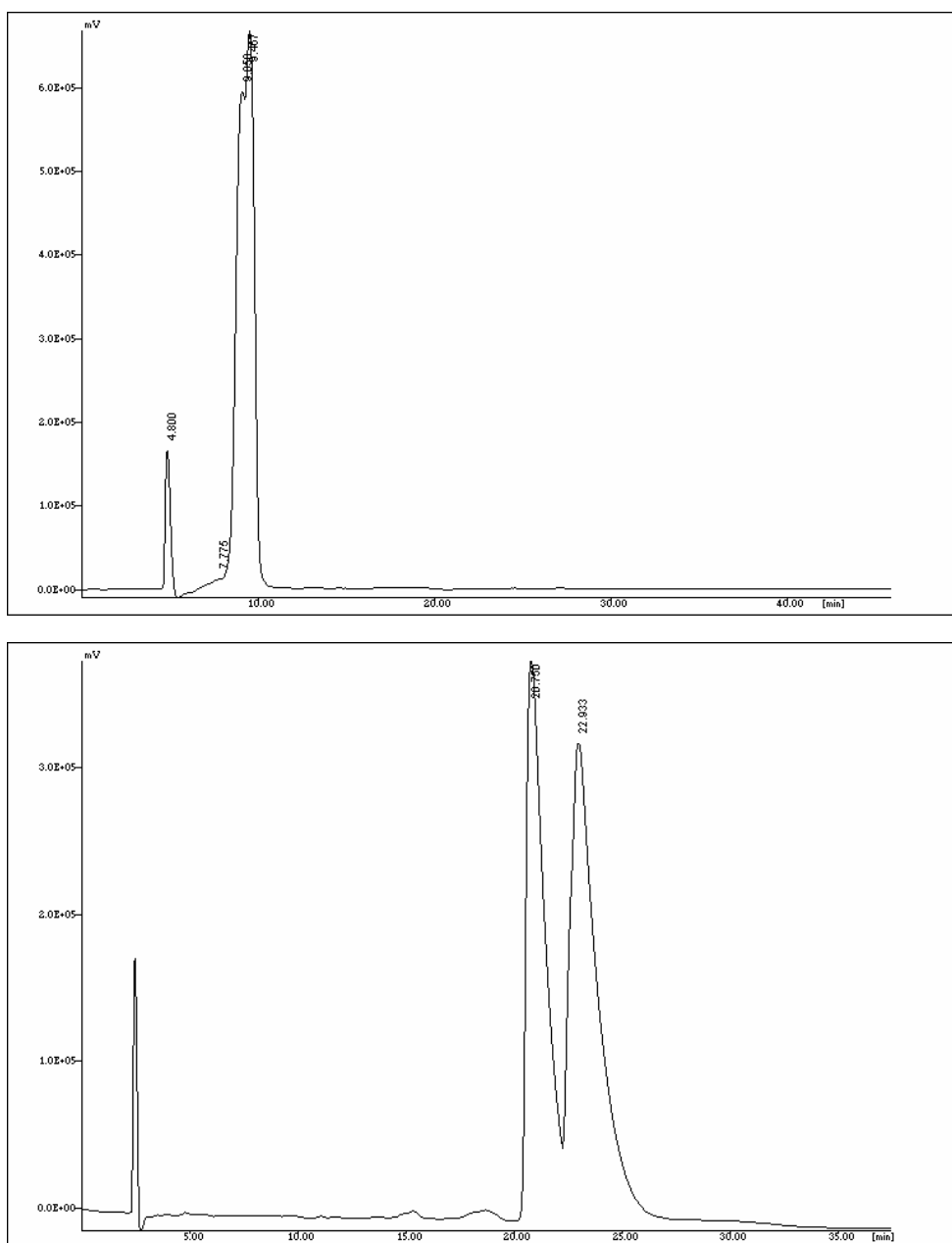


Abbildung 2.116: Synthese der Klammern **91b**, **c** und **f**.

Die Acetylierung der Hydrochinonklammer **91c** liefert die Diacetatklammer **91b** in 50 %iger Ausbeute. Die Struktur der neuen Klammer **91b** wurde mittels NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$ ), IR, UV-Vis und MS charakterisiert (experimenteller Teil, Kapitel 4.3.4). In Chloroform-*d* wird im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für die Protonen der Acetat-Gruppen nur ein breites Signal beobachtet, darum kann das *meso/rac*-Verhältnis mit dieser Methode nicht ermittelt werden. Die HPLC stellt sich hier als eine gute, alternative Methode heraus, um dieses Verhältnis zu bestimmen. In Abbildung 2.117 werden die Chromatogramme von Klammer **91d** (oben) und Klammer **91b** (unten) wiedergegeben. Die geringere Polarität der Methoxy-Gruppen gegenüber den Acetat-Gruppen hat die niedrige Retentionszeit der Dimethoxyklammer **91d** von nur etwa 9 Minuten zufolge, woraus die unzureichende Trennung der Isomeren resultiert. Die Isomere der Diacetatklammern *meso*-**91b** und *rac*-**91b**,

die deutlich polarere Gruppen besitzen (Retentionszeit unter den gleichen Bedingungen beträgt 20-22 Minuten), lassen sich in zwei Banden auflösen. Dadurch kann das Verhältnis der Isomere bestimmt werden, das im Vergleich zu dem, das für die Hydrochinon- und Dimethoxyklammern **91c, d** gemessen wurde, unverändert bleibt und weiterhin (1:1) beträgt. Bei der HPLC-Auswertung wurde davon ausgegangen, dass die strukturell sehr ähnlichen Verbindungen *meso*- und *rac*-**91b** den gleichen molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  bei der Messwellenlänge von 254 nm des UV-Detektors besitzen.



**Abbildung 2.117:** HPLC-Chromatogramme des *meso/rac*-Gemisches von Klammer **91d** (oben) und Klammer **91b** (unten).

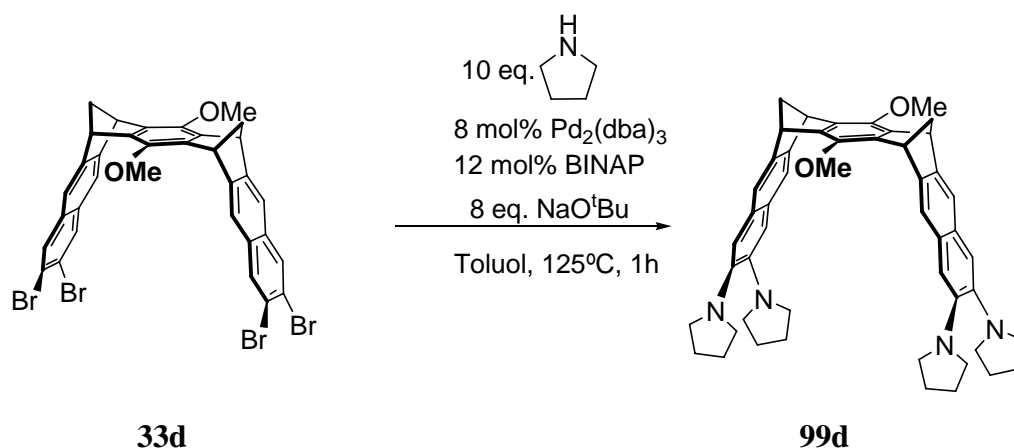


Sowohl Klammer **91b** als auch Klammer **91d** sind löslich in Chloroform, **91c** dagegen erweist sich als unlöslich in diesem Lösungsmittel. Die Untersuchung supramolekularer Eigenschaften von terminal dipyrrolidino-substituierten molekularen Klammern beschränkt sich somit auf die Diacetatklammer **91b** und die Dimethoxyklammer **91d**.

Durch Zugabe von zwei Moläquivalenten Methylphosphonsäuredichlorid zu einer Lösung der Hydrochinonklammer **91c** in THF bildet sich nach Zugabe von wässriger HCl die freie Säure **91e**. Da im sauren Milieu die Stickstoffatome der Pyrrolidin-Ringe protoniert werden, wird diese nicht isoliert, sondern weiter zum Lithiumsalz umgesetzt. Dafür gibt man zu der Lösung so viel Lithiumhydroxid hinzu bis der pH-Wert leicht basisch ist. Das erhaltene Rohprodukt, das hauptsächlich aus dem Produkt **91f** und LiCl besteht, wird in Ethanol erneut gelöst. Nachfolgend wird soviel Aceton dazugegeben, bis ein farbloser Feststoff (Hauptbestandteil LiCl) ausfällt. Die Lösung wird durch Filtration vom LiCl abgetrennt und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das wasserlösliche Salz **91c** wird mit einer Ausbeute von 70 % erhalten. Die Struktur der neuen Klammer **91f** wurde mittels NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  in  $\text{DMSO}-d_6$ ), IR, UV-Vis und MS charakterisiert (experimenteller Teil, Kapitel 4.3.4). Die Zuordnung der  $^1\text{H}$ -NMR Signale erfolgte in  $\text{DMSO}-d_6$ , aber in  $\text{MeOH}-d_4$  lassen sich die Signale auch sehr gut zuordnen. In Wasser dagegen sind die Signale so breit, dass eine Zuordnung unmöglich ist (vgl. Kapitel 2.2.5).

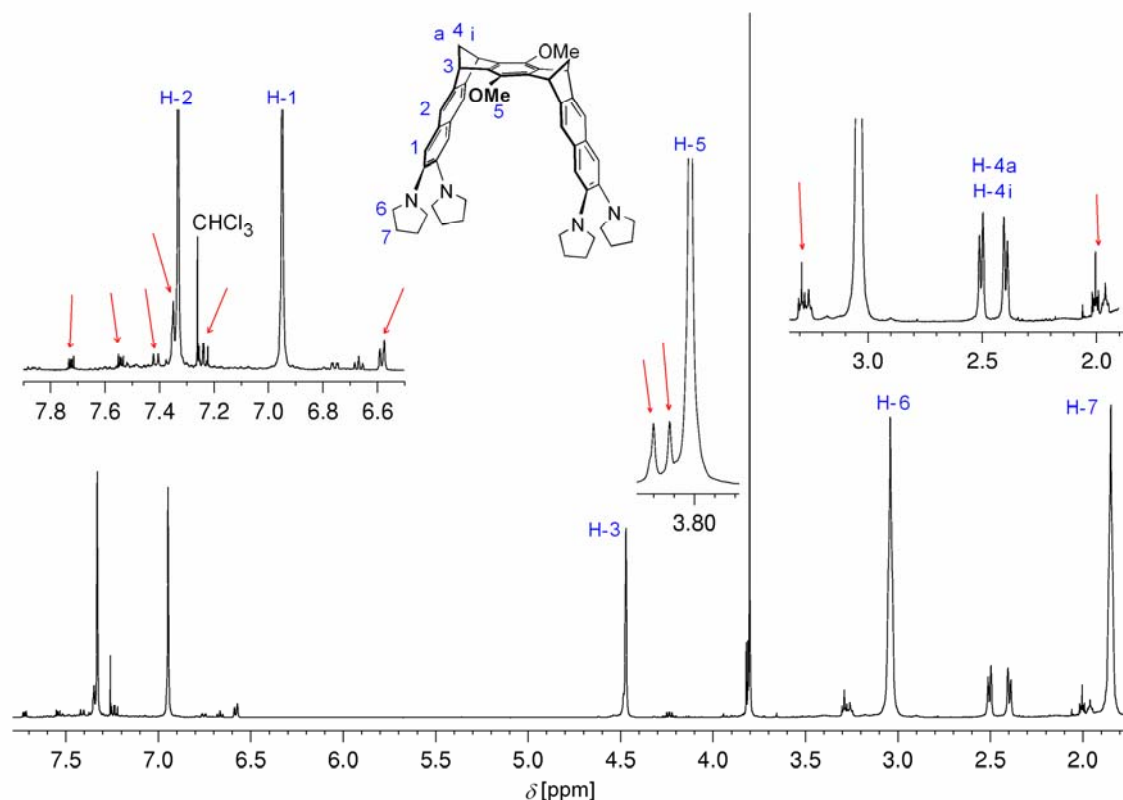
### 2.2.2 Syntheseversuch zur Darstellung einer terminal tetrapyrrolidino-substituierten Klammer

Der Versuch, die Klammer **99d** durch eine vierfache Palladium-katalysierte Aminierung herzustellen, blieb erfolglos.



**Abbildung 2.118:** Versuch der Synthese einer terminal tetrapyrrolidino-substituierten Klammer **99d**.

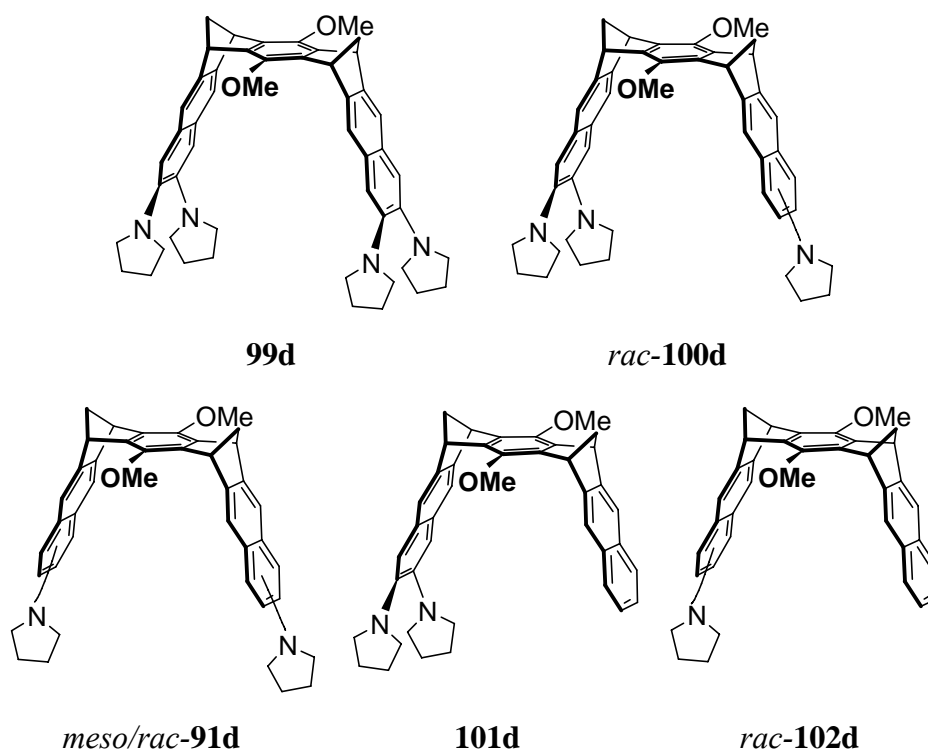
Im besten Fall konnten nach säulenchromatographischer Trennung wenige mg von Klammer **99d** isoliert und ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung aufgenommen werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der bisher am besten gereinigten Substanz ist in Abbildung 2.119 dargestellt. Deutlich zu erkennen sind die zahlreichen Verunreinigungen, die auf eine unvollständige Trennung zurückzuführen sind. Unter anderem erkennt man in diesem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 2.119) Nebenprodukte, die zwischen  $\delta = 7.5$  und  $7.8$  ppm das für die unsubstituierte Naphthalin-Seitenwand typische AA'BB'-Signalmuster besitzen. Weitere Signale sprechen für ein Gemisch aus unterschiedlich substituierten Klammern, die in Abbildung 2.120 wiedergegeben werden. Offensichtlich spielt in diesem Fall die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung als Nebenreaktion eine bedeutende Rolle.



**Abbildung 2.119:** Das reinste  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, das für Klammer **99d** erhalten wurde.

Versuche, die Nebenprodukte zu charakterisieren, scheiterten. Auf der einen Seite erwies sich die Trennung als außerordentlich aufwendig, auf der anderen Seite schienen die Nebenprodukte relativ instabil in Lösung zu sein. Vermutlich durch Spuren von Säure in den bei der Aufarbeitung verwendeten Lösungsmitteln wird die Polymerisation ausgelöst. Mit steigendem Substitutionsgrad wird die Neigung zur Polymerisation verstärkt. Dies trifft in besonderem Maße auf die in Chloroform-*d* gelösten NMR-Proben zu. Die Signale der aufgenommenen Spektren wurden nach kurzer Zeit breiter und ließen sich nicht mehr zuordnen. Somit konnten die Proben nicht in geeigneter Weise zurückgewonnen werden.

Offensichtlich ist die Bisaminierung jeder Klammer-Seitenwand aus sterischen Gründen erschwert, so dass die gewünschte tetraamino-substituierte Klammer **99d** aus der Tetrabromverbindung **33d** nur noch in sehr geringer Ausbeute entsteht. Wir haben hier keine weiteren Versuche unternommen, die Synthese von **99d** zu optimieren.



**Abbildung 2.120:** Produktgemisch, das aus der Palladium-katalysierten Aminierung von **33d** vermutlich erhalten wird.

## 2.2.3 Eigenschaften der molekularen Klammern mit elektronendonorsubstituierten Naphthalin-Seitenwänden

### 2.2.3.1 UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften der terminal dipyrrolidino-substituierten molekularen Klammern

Bei den terminal dipyrrolidino-substituierten Klammern **91b**, **91c**, **91d** und **91f** handelt es sich wie bei den unsubstituierten Naphthalin- **6** und Anthracen-Klammern **9** um farblose Verbindungen. Die Einführung von Elektronendonatoren sollte jedoch eine bathochrome Verschiebung der Absorption bewirken. Aus dem UV/Vis-Spektrum der Klammer **91d** wird deutlich, dass dieser Effekt sich in der Tat nachweisen lässt: terminal dipyrrolidino-substituierte molekulare Klammern absorbieren deutlich bathochromer als die unsubstituierten **6**. Während die längstwellige Absorptionsbande der unsubstituierten Naphthalin-Klammern **6** bei 325 nm liegt,<sup>[84]</sup> zeigen terminal dipyrrolidino-substituierte Klammern eine breite, strukturlose Bande zwischen 350 und 385 nm (Abbildung 2.121).

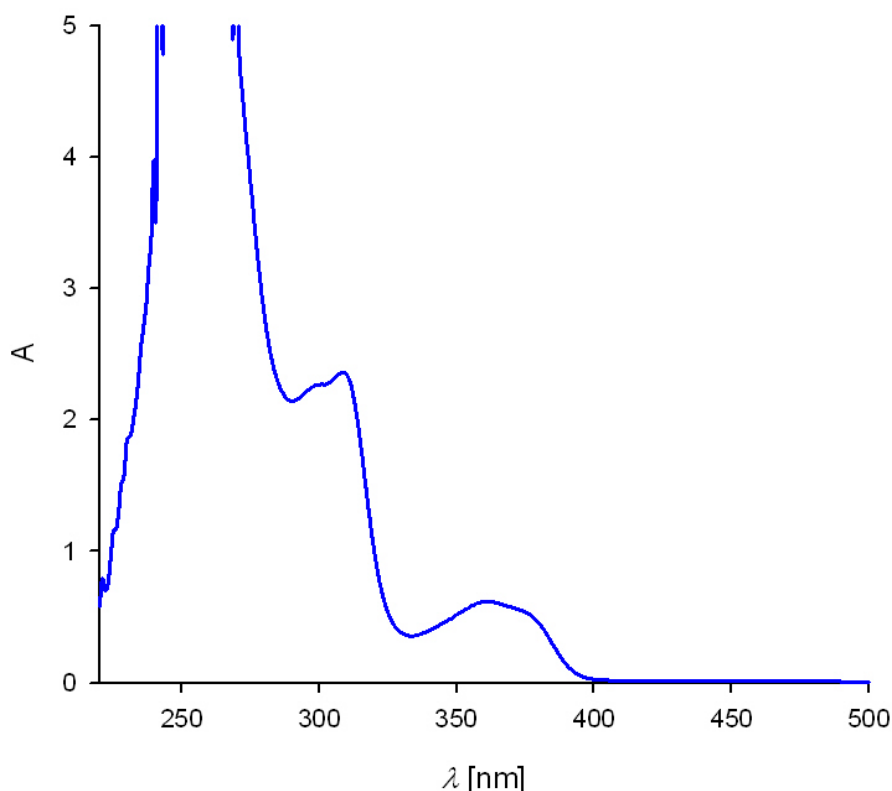
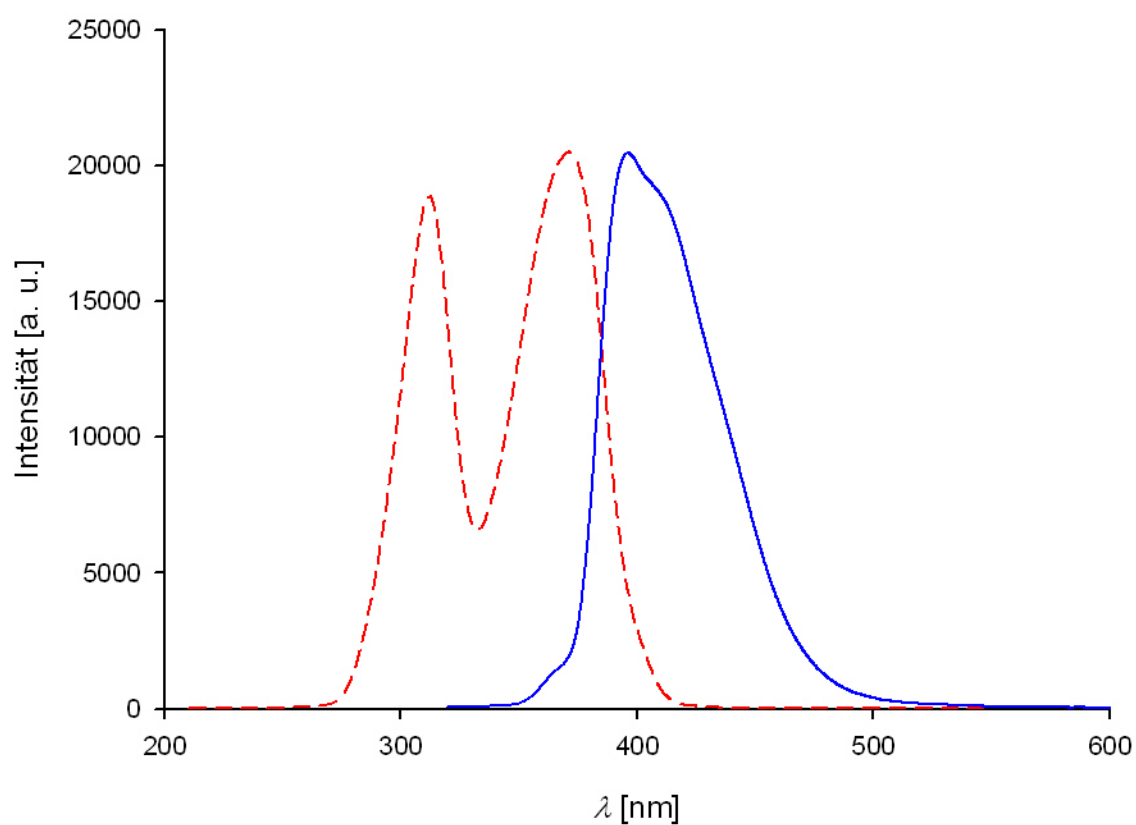


Abbildung 2.121: Absorptionsspektrum der Klammer **91d** bei 25 °C in CHCl<sub>3</sub>.

### 2.2.3.2 Fluoreszenz-spektroskopische Eigenschaften der terminal dipyrrolidino-substituierten molekularen Klammern

Die Fluoreszenzspektroskopie stellt eine empfindliche Methode zum Nachweis von Komplexierungsprozessen dar. Die Fluoreszenzspektren von aromatischen Verbindungen, die Amino-Substituenten besitzen, unterscheiden sich von denen der unsubstituierten Analoga.<sup>[188]</sup> Die Banden der mit Donor-Gruppen substituierten Verbindungen sind bathochrom und hyperchrom verschoben. Dass die Diacetatklammer **6b** eine Fluoreszenzbande bei 336 nm zeigt<sup>[84]</sup> und die entsprechende Bande der terminal dipyrrolidino-substituierten Klammer **91d** bei 406 nm liegt, ist aus diesem Grund nicht überraschend. In Abbildung 2.122 werden das Anregungsspektrum (gestrichelte Linie) und das Fluoreszenzspektrum (durchgezogene Linie) der Klammer **91d** bei 25 °C in Benzol gezeigt.

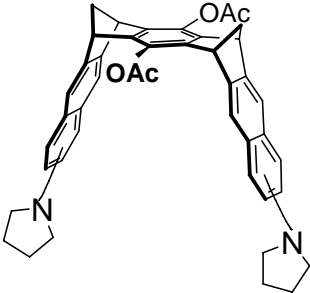
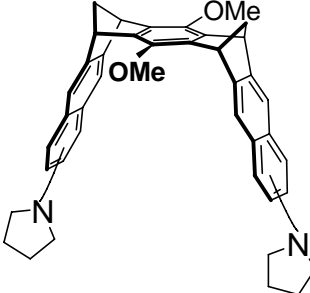
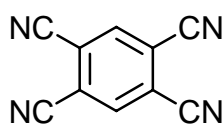
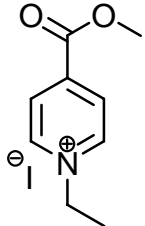


**Abbildung 2.122:** Anregungsspektrum (gestrichelte Linie) und Fluoreszenzspektrum (durchgezogene Linie) der Klammer **91d** bei 25 °C in Benzol. Anregungswellenlänge: 305 nm.

## 2.2.4 Rezeptoreigenschaften der terminal dipyrrolidino-substituierten molekularen Klammern 91

Zur Bestimmung der Rezeptoreigenschaften der molekularen Klammern **91b** und **91d** wurde ihr Assoziationsverhalten gegenüber einem neutralen und einem kationischen aromatischen Substrat untersucht, TCNB **69** bzw. KS **71**.

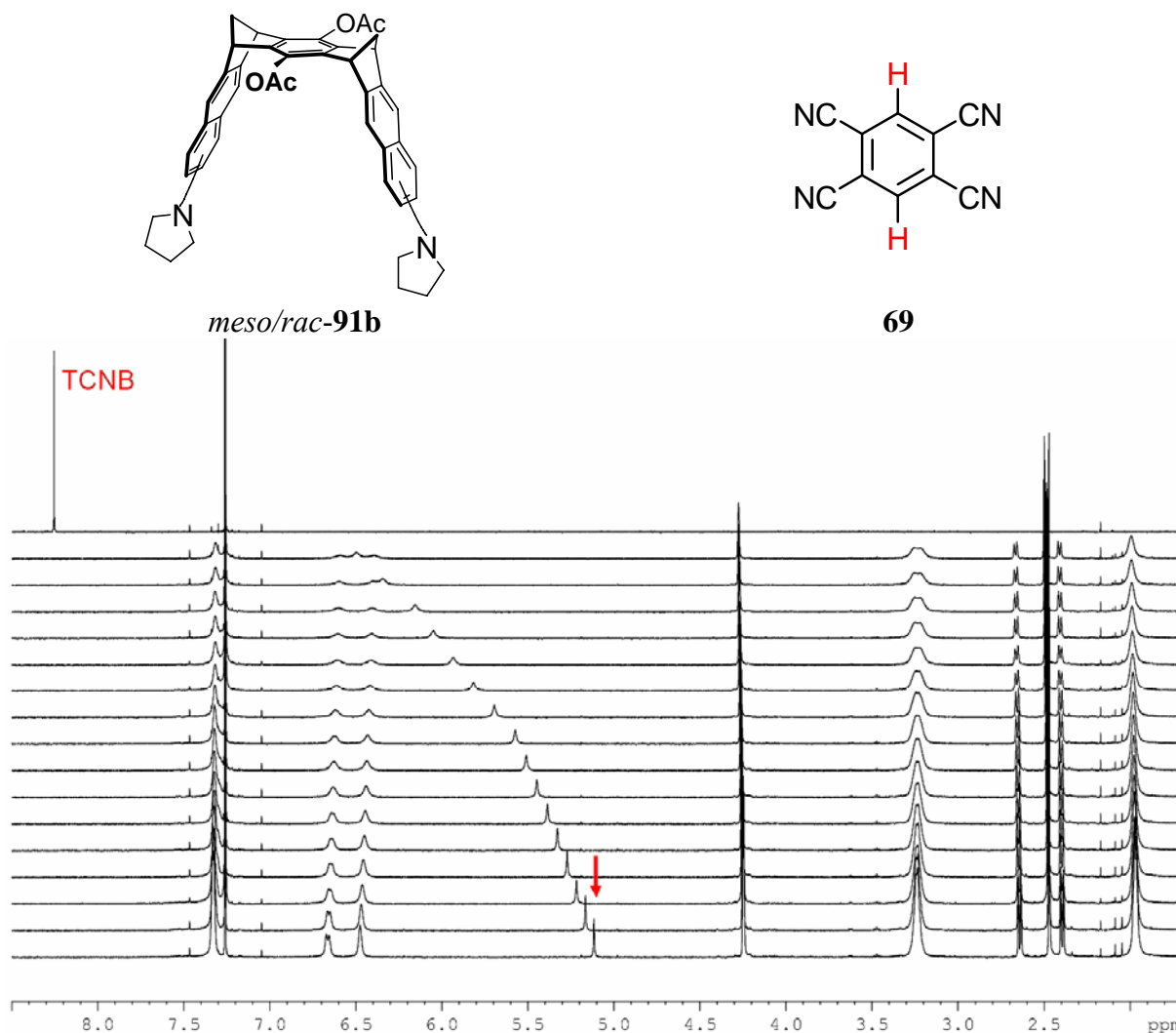
**Tabelle 2.30:** Rezeptoren und Substrate, die untersucht wurden.

Rezeptoren	
 <p><i>meso/rac-91b</i> (1:1)</p>	 <p><i>meso/rac-91d</i> (1:1)</p>
Substrate	
 <p>TCNB <b>69</b></p>	 <p>KS <b>71</b></p>

### 2.2.4.1 Bestimmung von Assoziationskonstanten ( $K_a$ ), Sättigungsverschiebungen ( $\Delta\delta_{\max}$ ) und Gibbs-Assoziationsenthalpien mittels der $^1\text{H}$ -NMR-Titrationsmethode

Die Assoziationskonstanten der Komplexe der dipyrrolidino-substituierten Klammern **91b** und **91d** mit den Gastmolekülen TCNB **69** und KS **71** wurden mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Titrationsen bestimmt (vgl. Kapitel 2.1.6.1).

Gibt man TCNB **69** (farblos) zu einer Lösung der Klammer **91b** oder **91d** (ebenfalls farblos) in Chloroform, dann tritt eine Farbänderung ein: die Lösungen färben sich grün. Abbildung 2.123 zeigt die Spektren des reinen Gastmoleküls TCNB **69** und der  $^1\text{H}$ -NMR-Titration der Klammer **91b** und TCNB **69**. Daran erkennt man, dass während die Signale der Klammer **91b** in Anwesenheit des Gastmoleküls kaum beeinflusst werden, das Signal des Gastprotons eine starke Hochfeldverschiebung erfährt.

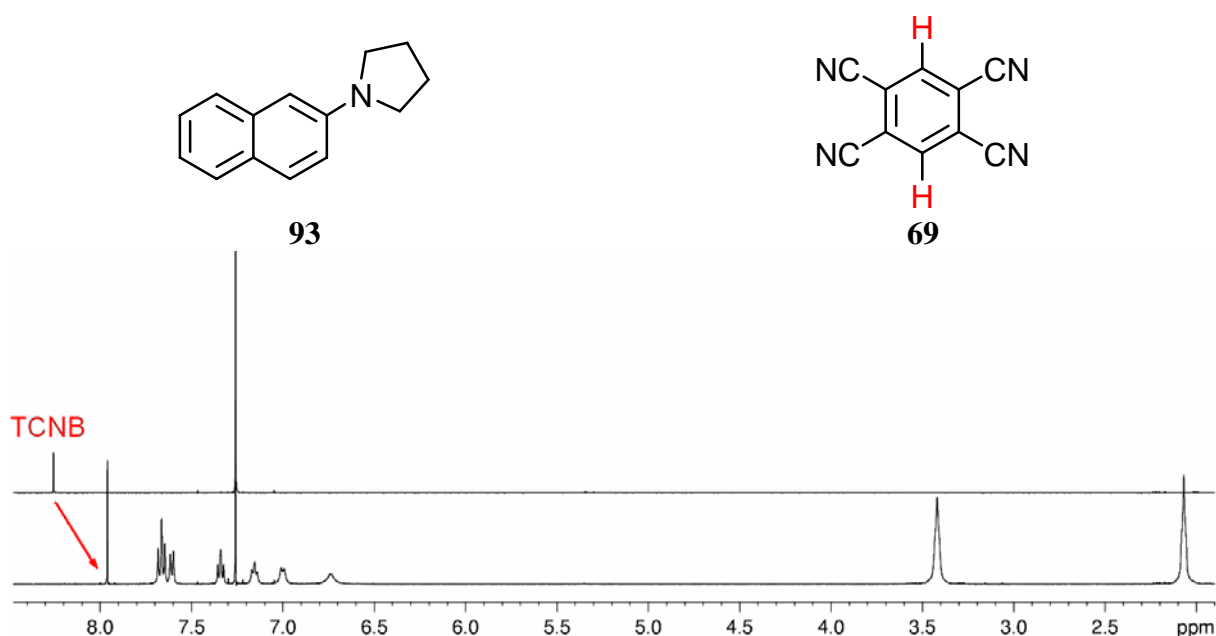


**Abbildung 2.123:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des freien Gastmoleküls TCNB **69** (oben). Die sechzehn  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der  $^1\text{H}$ -NMR-Titration zwischen TCNB **69** und der dipyrrolidino-substituierten Klammer **91b**.

Um zu bestätigen, dass diese grüne Färbung auf die CT-Wechselwirkung zwischen der elektronenreichen Seitenwand und dem elektronenarmen Substrat **69** zurückzuführen ist, wurde in einem einfachen Experiment die Modellverbindung **93** in Chloroform gelöst und TCNB **69** dazugegeben. Erwartungsgemäß wurde die Lösung ebenfalls umgehend grün.



Um zu sehen, inwiefern auch das 2-Pyrrolidinonaphthalin **93** und TCNB **69** gegenseitig ihre  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren beeinflussen, wurde ein Spektrum eines (1:2)-Gemisches aus **69** und **93** aufgenommen (Abbildung 2.124).



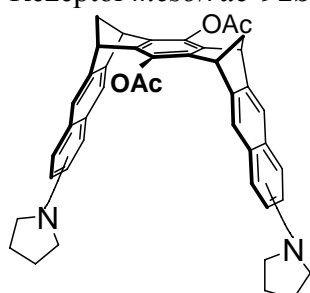
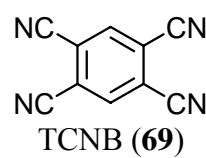
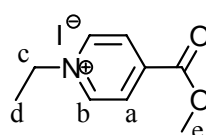
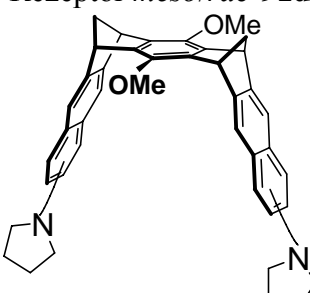
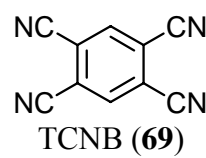
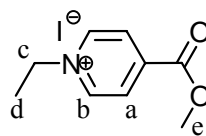
**Abbildung 2.124:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des freien Gastmoleküls TCNB **69** (oben).  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Komplexierungsversuches zwischen TCNB **69** und der Modellverbindung 2-Pyrrolidinonaphthalin **93** in einem (1:2)-Verhältnis (unten).

Das Signal des Gastprotons wird ebenfalls hochfeldverschoben, aber in einem viel geringeren Ausmaß.

In Tabelle 2.31 sind die Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $\text{M}^{-1}$ ], Sättigungsverschiebungen der Substratprotonen  $\Delta\delta_{\text{max}}$  [ppm] und die Gibbs-Assoziationsenthalpien  $\Delta G$  [kcal/mol] zusammengefasst.

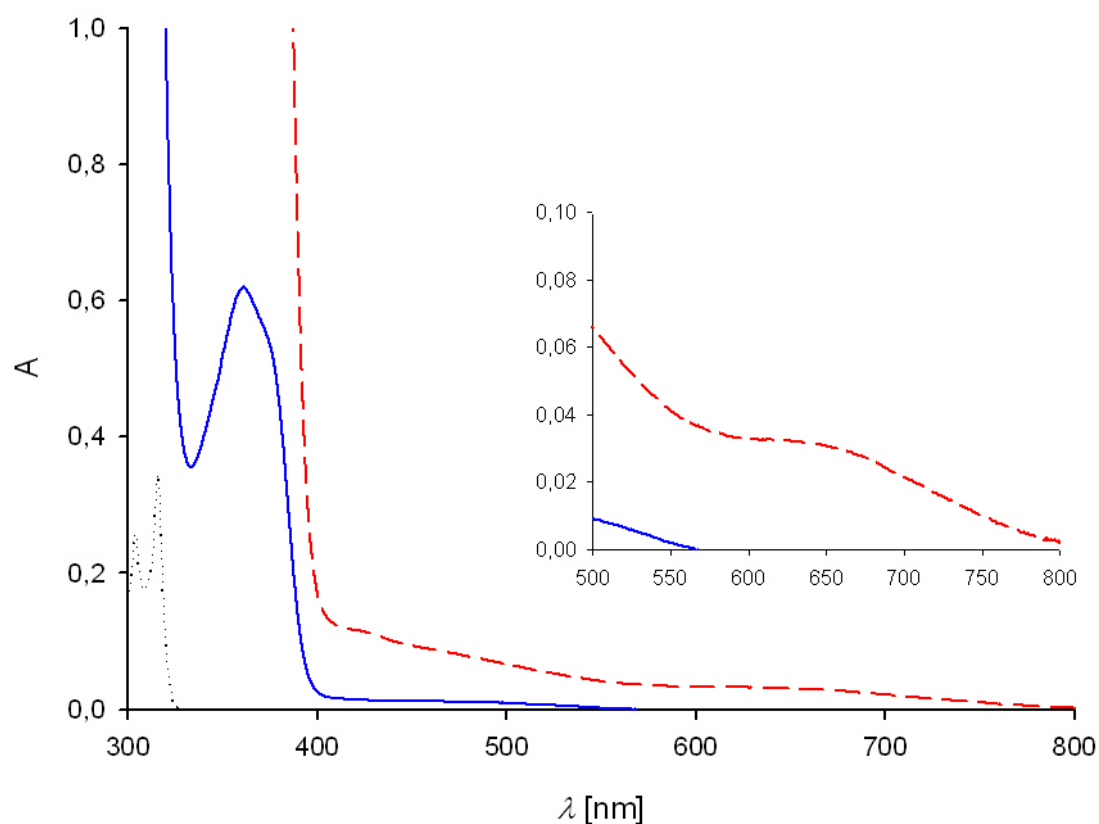
Eine Anpassung der experimentellen Daten an Gleichung (8) konnte in allen Fällen unter Annahme von einer (1:1)-Komplexstöchiometrie erhalten werden. Die Eigenassoziation der Klammern **91b** und **91d** in Lösung konnte ausgeschlossen werden, da die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren dieser Rezeptoren in  $\text{CDCl}_3$  keine auffallende Konzentrationsabhängigkeit zeigten.

**Tabelle 2.31:** Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $M^{-1}$ ], komplex-induzierte  $^1H$ -NMR-Sättigungsverschiebungen der Substratprotonen  $\Delta\delta_{\max}$  [ppm] und Gibbs-Assoziationsenthalpien  $\Delta G$  [kcal/mol] der Rezeptor-Substrat-Komplexe der terminal dipyrrolidino-substituierten Klammern **91b** und **91d** in  $CDCl_3$  bei 25 °C.

Rezeptor <i>meso/rac</i> - <b>91b</b>				
				
Substrat	$K_a$ [M <sup>-1</sup> ]	$\Delta\delta_{\max}$ [ppm]		$\Delta G$
 TCNB ( <b>69</b> )	776 ± 106	4.13		-3.92
 KS ( <b>71</b> )	1379 ± 140	1.66 (H <sub>a</sub> )	1.08 (H <sub>d</sub> )	-4.26
		2.15 (H <sub>b</sub> )	0.03 (H <sub>e</sub> )	
		1.70 (H <sub>c</sub> )		
Rezeptor <i>meso/rac</i> - <b>91d</b>				
				
Substrat	$K_a$ [M <sup>-1</sup> ]	$\Delta\delta_{\max}$ [ppm]		$\Delta G$
 TCNB ( <b>69</b> )	214 ± 14	3.53		-3.16
 KS ( <b>71</b> )	117 ± 2	2.07 (H <sub>a</sub> )	0.93 (H <sub>d</sub> )	-2.81
		2.35 (H <sub>b</sub> )	0.16 (H <sub>e</sub> )	
		1.32 (H <sub>c</sub> )		

### 2.2.4.2 UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften des TCNB@91d Komplexes

Die erwähnte grüne Färbung, die beim Zusammengeben einer Lösung von TCNB **69** (farblos) und einer Lösung der Klammer **91b** bzw. **91d** (beide ebenfalls farblos) eintritt, ist dem CT-Übergang bei 625 nm im Komplex **69@91b** bzw. **69@91d** zuzuschreiben. In Abbildung 2.125 sind die UV/Vis-Spektren der Klammer **91d**, des Komplexes **69@91d** und des Substrats TCNB **69** dargestellt.



**Abbildung 2.125:** UV/Vis-Spektren der terminal dipyrrolidino-substituierten Klammer **91d** ( $[91d] = 4.77 \cdot 10^{-5}$  M; durchgezogene Linie), von TCNB **69** ( $[69] = 9.87 \cdot 10^{-5}$  M; gepunktete Linie) und einer Mischung ( $[91d] = 4.77 \cdot 10^{-4}$  M;  $[69] = 4.94 \cdot 10^{-4}$  M; gestrichelte Linie) in  $\text{CHCl}_3$  bei 25 °C.

**Tabelle 2.32:** Absorptionsmaxima und molare Extinktionskoeffizienten der CT-Komplexe der Klammern **91d** mit TCNB **69** und der Naphthalin-Klammern **6b-c** mit TCNB **69**.

Komplex	[R] <sub>0</sub> [M]	[S] <sub>0</sub> [M]	[RS]* [M]	$\lambda_{\text{max}}$ CT [nm]	A	$\epsilon_{\text{max}}$ [l/mol·cm]
<b>69@91d</b>	$4.77 \cdot 10^{-4}$	$4.94 \cdot 10^{-4}$	$4.20 \cdot 10^{-5}$	625	0.033	$7.86 \cdot 10^2$

Komplex	[R] <sub>0</sub> [M]	[S] <sub>0</sub> [M]	[RS]* [M]	$\lambda_{\text{max}}$ CT [nm]	A	$\epsilon_{\text{max}}$ [l/mol·cm]
<b>69@6b</b>	$6.00 \cdot 10^{-4}$	$6.00 \cdot 10^{-4}$	$4.34 \cdot 10^{-5}$	416	0.061	$1.40 \cdot 10^3$
<b>69@6c</b>	$6.00 \cdot 10^{-4}$	$6.00 \cdot 10^{-4}$	$2.57 \cdot 10^{-4}$	416	0.424	$1.65 \cdot 10^3$

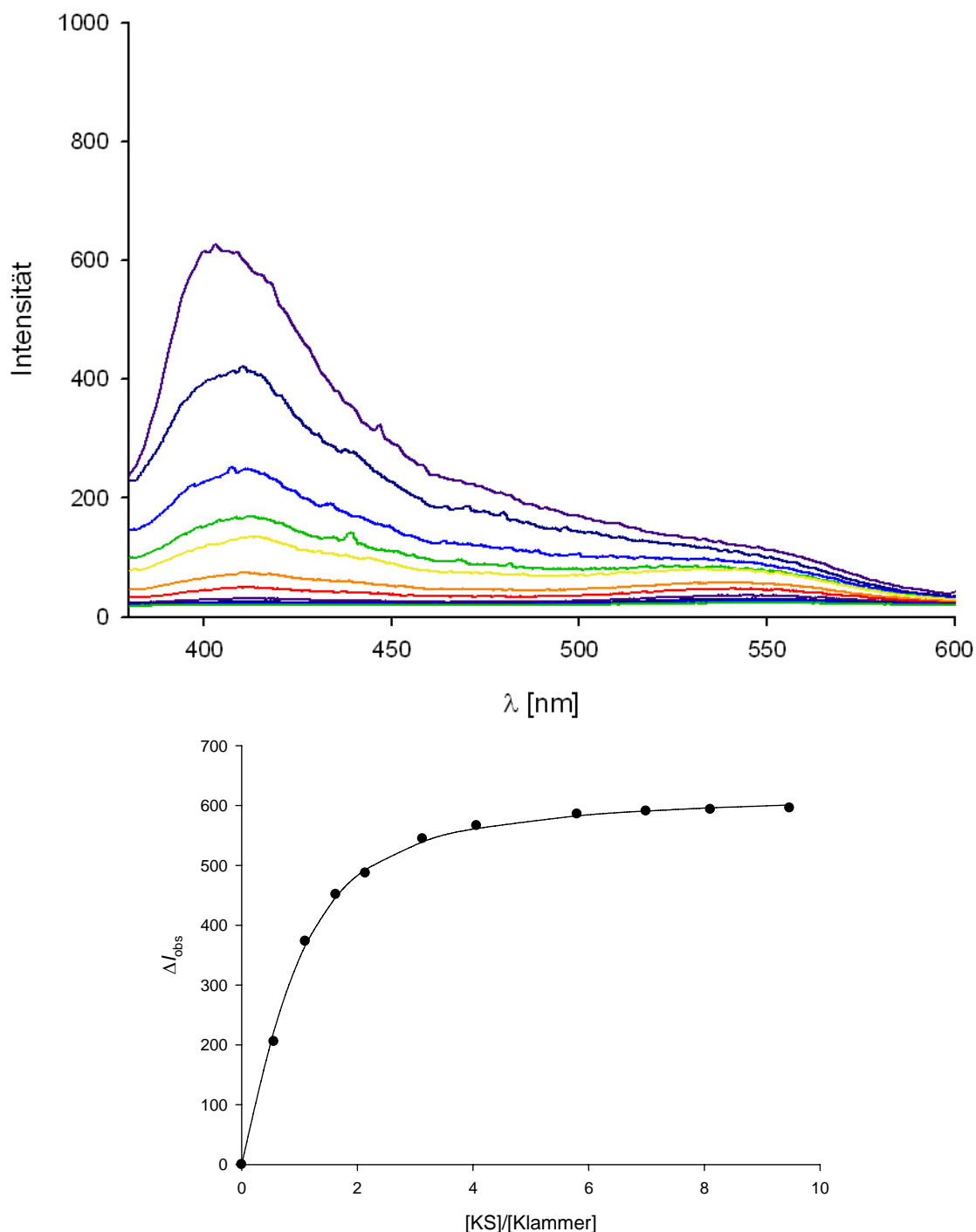
\* berechnet aus den Ausgangskonzentrationen nach Gleichung (4) mit den aus den <sup>1</sup>H-NMR-Titrations erhaltenen Assoziationskonstanten  $K_a$ .

Die Absorptionsmaxima und die molaren Extinktionskoeffizienten der CT-Komplexe zwischen TCNB **69** und den Klammern **91d** und **6b-c** sind in Tabelle 2.32 angegeben. Während die Komplexe **69@6b** und **69@6c** gelb sind und ein Maximum bei 416 nm aufweisen, liegt der CT-Übergang für den Komplex **69@91d** beachtliche 209 nm bathochrom verschoben, nämlich bei 625 nm. Auf diese Weise macht sich der Effekt der Elektronendonator-Substituenten bemerkbar.

#### 2.2.4.3 Fluoreszenzspektroskopische Eigenschaften der terminal dipyrrolidino-substituierten molekularen Klammern **91**

Die Assoziationskonstanten zwischen den terminal dipyrrolidino-substituierten Klammern **91b** und **91d** und elektronenarmen Substraten wie TCNB **69** und KS **71** wurden, wie schon erwähnt, mittels <sup>1</sup>H-NMR-Titrations untersucht. Da die Fluoreszenz der Klammern **91** im Gegensatz zu der Naphthalin-Klammer **6b** in Chloroform noch recht intensiv ist, können die Assoziationseigenschaften zusätzlich durch Fluoreszenztitrations nachgeprüft werden. Diese Methode wird in Kapitel 2.1.6.3 beschrieben. Die fluoreszenzspektroskopische Untersuchung wurde für den Komplex **71@91b**, der terminal dipyrrolidino-substituierten Klammer **91b** mit dem Kosower Salz **71**, durchgeführt, der sich mittels <sup>1</sup>H-NMR-Titration als der stabilste Komplex der Klammer **91b** erwiesen hat. In Abbildung 2.126 sind die Fluoreszenzspektren

dargestellt, die während der Titration nach jeder Zugabe aufgenommen wurden. Die Intensität nimmt mit steigender Substratkonzentration nach und nach ab. Die experimentellen Daten und die entsprechende Titrationskurve sind in Kapitel 4.4.2 zu finden.



**Abbildung 2.126:** Gemessene Fluoreszenzintensitäten während der Titration einer Lösung von **91b** ( $[91b] = 2.159 \cdot 10^{-4}$  M) mit KS **71** ( $[71] = 8.554 \cdot 10^{-3}$  M) in  $\text{CHCl}_3$  bei 25 °C. Mit steigender Substratkonzentration nimmt die Intensität ab (oben). Die erhaltene Titrationskurve (unten).

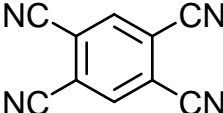
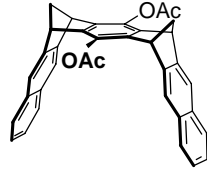
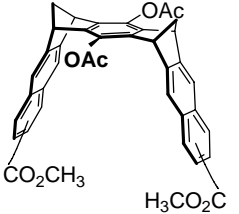
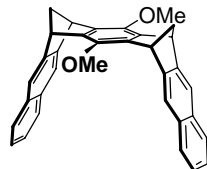
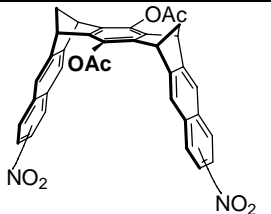
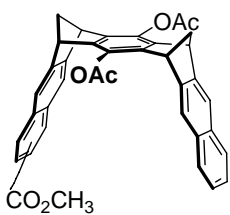
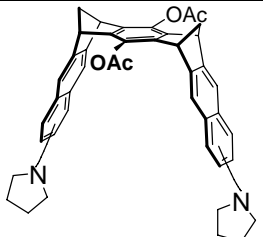
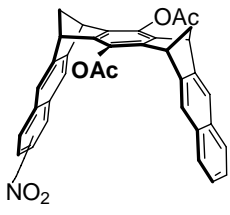
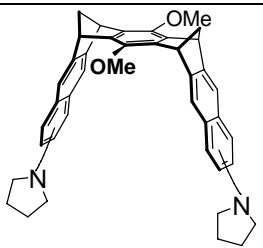
Die ermittelte Assoziationskonstante beträgt  $K_a = 12600 \text{ M}^{-1}$ . Bei einer Kontrollmessung wurde ein Wert von  $K_a = 45000 \text{ M}^{-1}$ , was zeigte, dass sich der Wert von  $K_a = 12600 \text{ M}^{-1}$  nicht reproduzieren ließ. Wegen der großen Abweichung des Ergebnisses der Fluoreszenz-Titration von dem der NMR-Titration sowie wegen der mangelnden Reproduzierbarkeit wird dieses Ergebnis für die weitere Diskussion nicht berücksichtigt. Schon bei dem sehr stabilen Komplex der Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammer **19** und TNF **8** zeigten sich die Fehlergrenzen dieser Methode. In Essen wurde für den Komplex **8@19** eine Assoziationskonstante von  $4.4 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$  ermittelt und in Bologna unabhängig von uns eine von  $2.8 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$  (Kapitel 2.1.6.3.1). Im Fall von der Klammer **91b** und KS **71** handelt es sich um einen deutlich weniger stabilen Komplex **71@91b**, wodurch möglicherweise sich der Fehler dieser Methode noch mehr bemerkbar macht. Dazu kommen noch die bei dieser Methode verwendeten, kleinen Einwaagen, die bestimmt zu einem größeren Fehler beitragen.

#### 2.2.4.4 Stabilität der Komplexe der terminal dipyrrolidino-substituierten molekularen Klammern im Vergleich zu den Komplexen anderer Rezeptoren

In Tabelle 2.33 und Tabelle 2.34 sind die Assoziationskonstanten  $K_a [\text{M}^{-1}]$  und die  $^1\text{H}$ -NMR-Sättigungsverschiebungen  $\Delta\delta_{\text{max}} [\text{ppm}]$  der TCNB- bzw. KS-Protonen der Komplexe der terminal dipyrrolidino-substituierten Naphthalin-Klammern **91b** und **91d** im Vergleich zu den unsubstituierten Klammern **6b** und **6d** und den mono- und disubstituierten Klammern **21b-24b** in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25^\circ\text{C}$  angegeben.

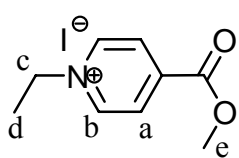
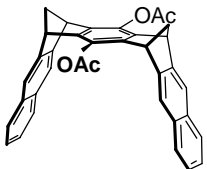
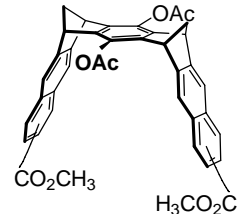
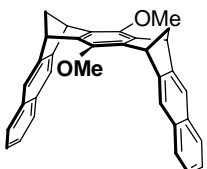
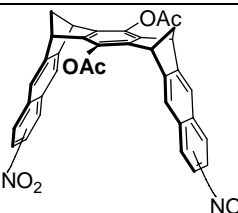
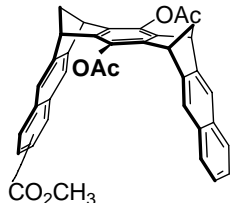
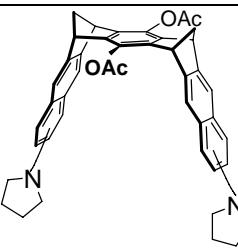
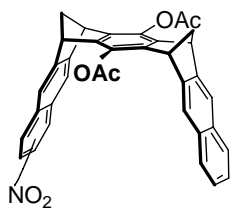
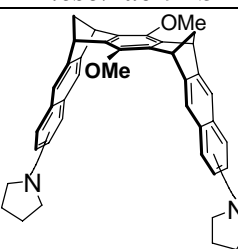
Vergleicht man die Eigenschaften der Diacetatklammer **91b** mit denen der Dimethoxyklammer **91d** fällt wieder auf, dass die dimethoxy-substituierte Klammer **91d** in diesem Fall weniger stabile Komplexe bildet als die entsprechende diacetoxy-substituierte Klammer **91b**. Dies ist wiederum auf den Substituenteneinfluss der Methoxy- bzw. Acetatgruppen in **91d** und **91b** zurückzuführen, der bereits in Kapitel 2.1.5.1 diskutiert wurde. In Abbildung 2.127 werden die berechneten (MMFF94-Kraftfeld) relativen Energien [kcal/mol] der Konformere der terminal dipyrrolidino-substituierten molekularen Klammern **91b** und **91d** und deren Strukturen gezeigt. Auch bei diesen Systemen werden das *anti*, *anti*-diacetoxy-substituierte Konformer und das *syn*, *syn*-dimethoxy-substituierte Konformer als die stabilsten Konformere berechnet.

**Tabelle 2.33:** Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $M^{-1}$ ] und  $^1H$ -NMR-Sättigungsverschiebungen  $\Delta\delta_{\max}$  [ppm] der TCNB-Protonen der Komplexe der terminal dipyrrolidino-substituierten Naphthalin-Klammern **91b** und **91d** im Vergleich zu den unsubstituierten Klammern **6b** und **6d** und den mono- und disubstituierten Klammern **21b-24b** in  $CDCl_3$  bei 25 °C.

Substrat			TCNB ( <b>69</b> )		
					
Rezeptor	$K_a$	$\Delta\delta_{\max}$	Rezeptor	$K_a$	$\Delta\delta_{\max}$
 <b>6b</b>	140 <sup>a)</sup>	3.40	 <i>meso/rac-23b</i>	k.K:	-
 <b>6d</b>	k.K. <sup>a)</sup>	-	 <i>meso/rac-24b</i>	k.K.	-
 <i>rac-21b</i>	45	3.40	 <i>meso/rac-91b</i>	776	4.13
 <i>rac-22b</i>	36	2.05	 <i>meso/rac-91d</i>	214	3.53

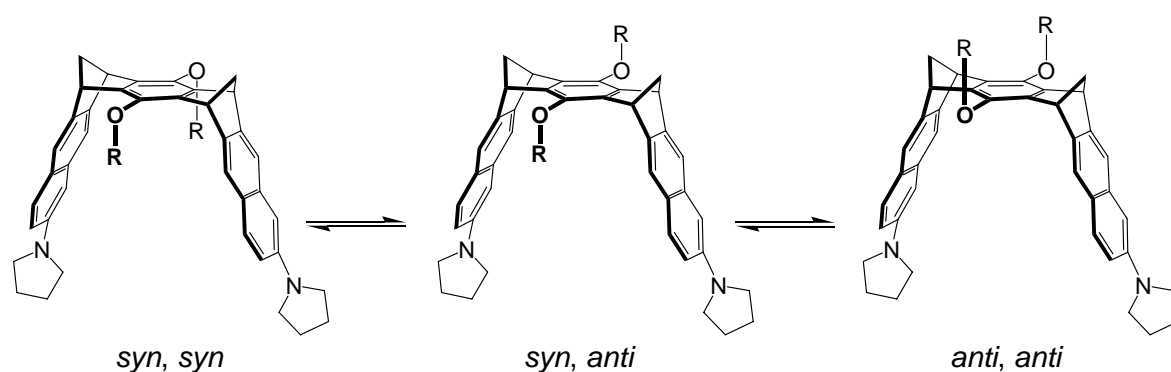
<sup>a)</sup> gemessen bei 21 °C, k. K.= keine Komplexbildung nachweisbar.

**Tabelle 2.34:** Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $M^{-1}$ ] und  $^1H$ -NMR-Sättigungsverschiebungen  $\Delta\delta_{\max}$  [ppm] der KS-Protonen der Komplexe der terminal dipyrrolidino-substituierten Naphthalin-Klammern **91b** und **91d** im Vergleich zu den unsubstituierten Klammern **6b** und **6d** und den mono- und disubstituierten Klammern **21b-24b** in  $CDCl_3$  bei 25 °C.

Substrat				
				
KS (71)				
Rezeptor	$K_a$	$\Delta\delta_{\max}$	Rezeptor	$K_a$ $\Delta\delta_{\max}$
 <b>6b</b>	140 <sup>a)</sup>	1.82(H <sub>a</sub> ) 2.40(H <sub>b</sub> ) 1.59(H <sub>c</sub> )	 <i>meso/rac-23b</i>	<10 -
 <b>6d</b>	k.K. <sup>a)</sup>	-	 <i>meso/rac-24b</i>	<10 -
 <i>rac-21b</i>	60	1.00(H <sub>a</sub> ) 1.74(H <sub>b</sub> ) 1.10(H <sub>c</sub> ) 0.69(H <sub>d</sub> )	 <i>meso/rac-91b</i>	1379 1.66(H <sub>a</sub> ) 2.15(H <sub>b</sub> ) 1.70(H <sub>c</sub> ) 1.08(H <sub>d</sub> ) 0.03(H <sub>e</sub> )
 <i>rac-22b</i>	41	0.97(H <sub>a</sub> ) 2.08(H <sub>b</sub> ) 1.17(H <sub>c</sub> ) 0.78(H <sub>d</sub> ) -0.05(H <sub>e</sub> )	 <i>meso/rac-91d</i>	117 2.07(H <sub>a</sub> ) 2.35(H <sub>b</sub> ) 1.32(H <sub>c</sub> ) 0.93(H <sub>d</sub> ) 0.16(H <sub>e</sub> )

<sup>a)</sup> gemessen bei 21 °C, k. K.= keine Komplexbildung nachweisbar.





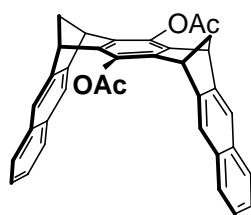
$\Delta E_{\text{rel}}$ (MMFF94) [kcal/mol]			
Rezeptor	<i>syn, syn</i>	<i>syn, anti</i>	<i>anti, anti</i>
<b>91b</b> (R = OAc)	4.1	1.6	0.0
<b>91d</b> (R = OMe)	0.0	1.9	4.6

**Abbildung 2.127:** Berechnete relative Energien [kcal/mol] der Konformere der terminal dipyrrolidino-substituierten molekularen Klammern *meso*-**91b** und *meso*-**91d** (MMFF94-Kraftfeld).

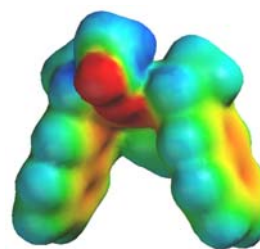
Die molekularen Klammern, die hier verglichen werden, unterscheiden sich nicht in der Größe der aromatischen Seitenwände, die zur Ausbildung attraktiver  $\pi$ - $\pi$ -, CH- $\pi$ - und  $\pi$ -Kation-Wechselwirkungen zur Verfügung stehen. Demzufolge ist ihr unterschiedliches Assoziationsverhalten gegenüber elektronenarmen Substraten lediglich den unterschiedlichen Substituenten an den Seitenwänden zuzuschreiben.

Um den Einfluss der terminalen Elektronendonoren-Substituenten auf die elektrostatischen Potentialoberflächen (EPS) zu zeigen, wurden diese mit Hilfe der AM1-Methode berechnet. Zum Vergleich wurden auch die EPS der unsubstituierten Klammer **6b** und der terminal elektronenakzeptor-substituierten Klammern **21-24** berechnet.

Wie schon eingangs erwähnt ist es bekannt, dass Klammern (Abbildung 2.128) und Pinzetten, deren Kavität hochnegative Werte in der elektrostatischen Potentialoberfläche (EPS) aufweist, stabile Komplexe mit elektronenarmen Substratmolekülen bilden, deren EPS deutlich positivere Werte zeigen.

**6b**

MEP [kcal/mol]



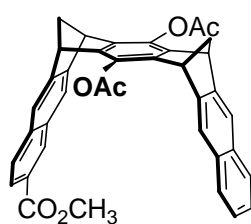
-25.7005

**Abbildung 2.128:** Struktur der Klammer **6b** (links) und die mit Hilfe der quantenchemischen semiempirischen AM1-Methode entsprechende berechnete elektrostatische Potentialoberfläche (rechts). Die Farb-Kodierung reicht von -25 kcal/mol (rot) bis +25 kcal/mol (blau). Das angegebene MEP entspricht dem im Zentrum des unteren Benzolringes erhaltenen Wert.

Sind Elektronenakzeptor-Gruppen wie  $-\text{CO}_2\text{CH}_3$  und  $-\text{NO}_2$  an den Seitenwänden der Klammern **21b** bis **24b** gebunden, werden dadurch die elektrostatischen Potentiale auf der Oberfläche der Kavitätssinnenseite deutlich positiver, was auf den berechneten elektrostatischen Potentialoberflächen zu erkennen ist (Abbildung 2.129). Die positivsten EPS-Werte werden für die mit Nitro-Gruppen substituierten Klammern erhalten. Damit lässt sich erklären, dass die unsubstituierte Klammer **6b** stabilere Komplexe mit TCNB und KS bildet als die elektronenärmeren Klammern **21b-24b**.

Durch die Elektronendonator-Gruppen, die an den Seitenwänden der Klammern **91b** und **91d** gebunden sind, wird das elektrostatische Potential in der Kavität gegenüber dem in der Kavität der unsubstituierten Klammer **6b** deutlich negativer (Abbildung 2.130).

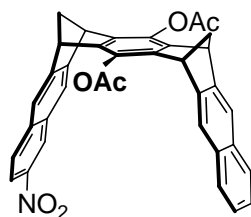
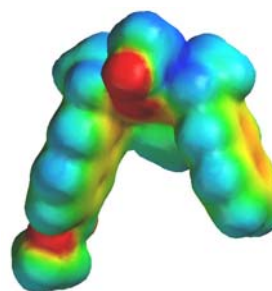
Die terminal dipyrrolidino-substituierte molekulare Klammer **91b** bildet mit TCNB **69** einen relativ stabilen Komplex **69@91b** ( $K_a = 776 \text{ M}^{-1}$ ), der nahezu 6 mal stabiler ist als der entsprechende Komplex, den die unsubstituierte Naphthalin-Klammern **6b** mit diesem Substrat bildet **69@6b** ( $K_a = 140 \text{ M}^{-1}$ ). Für den Komplex der Klammer **91b** mit dem Kosower Salz **71** wurde die Assoziationskonstante mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Titration zu  $K_a = 1379 \text{ M}^{-1}$  ermittelt. Vergleicht man die Ergebnisse der  $^1\text{H}$ -NMR-Titrationen, zeigt sich, dass der Komplex **71@91b** 10 mal stabiler ist als der der Naphthalin-Klammer **6b** ( $K_a = 140 \text{ M}^{-1}$ ). Den gleichen Trend findet man auch bei den dimethoxy-substituierten Klammern **91d** und **6d**. Die terminal dipyrrolidino-substituierte molekulare Klammer **91d** bildet mit TCNB **69** und Kosower Salz relativ stabile Komplexe (**69@91d**,  $K_a = 214 \text{ M}^{-1}$ ; **71@91d**,  $K_a = 117 \text{ M}^{-1}$ ). Die terminal unsubstituierte Naphthalin-Klammer **6d** hingegen bildet Komplexe weder mit TCNB **69** noch mit KS **71**.

opt. akt.-**21b**

MEP [kcal/mol]

-18.4586

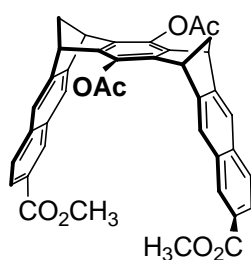
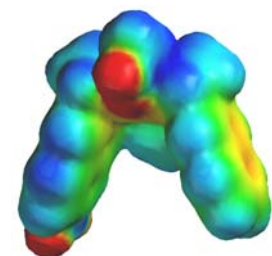
-24.3096

opt. akt.-**22b**

MEP [kcal/mol]

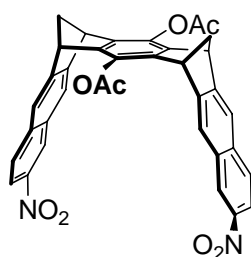
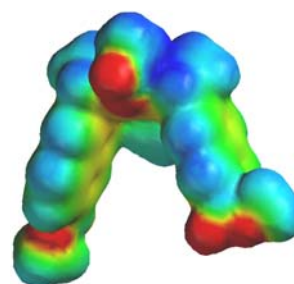
-7.8489

-22.6074

opt. akt.-**23b**

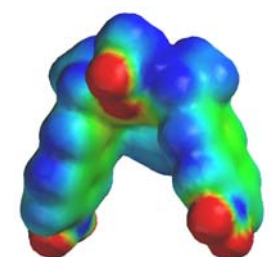
MEP [kcal/mol]

-17.2034

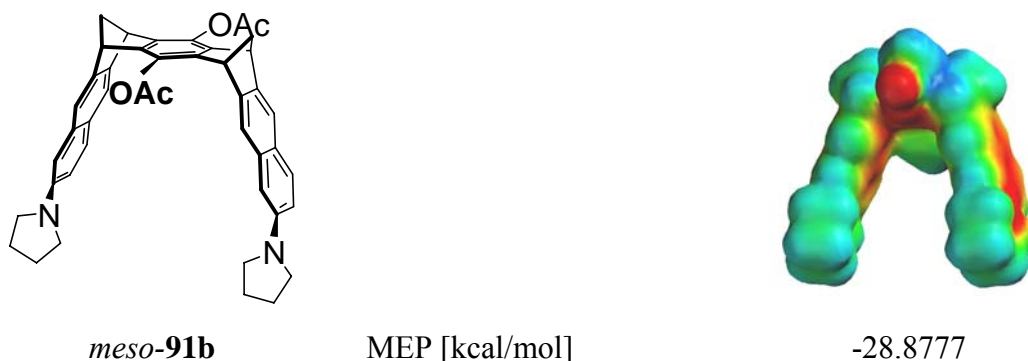
opt. akt.-**24b**

MEP [kcal/mol]

-5.9916



**Abbildung 2.129:** Strukturen der Klammern **21b-24b** (links, von oben nach unten) und die mit Hilfe der quantenchemischen semiempirischen AM1-Methode entsprechenden berechneten elektrostatischen Potentialoberflächen (rechts). Die Farb-Kodierung reicht von **-25 kcal/mol (rot)** bis **+ 25 kcal/mol (blau)**. Die angegebenen MEP entsprechen den im Zentrum des unteren Benzolrings erhaltenen Werten.



**Abbildung 2.130:** Struktur der Klammer **91b** (links) und die mit Hilfe der quantenchemischen semiempirischen AM1-Methode entsprechende berechnete elektrostatische Potentialoberfläche (rechts). Die Farb-Kodierung reicht von -25 kcal/mol (rot) bis + 25 kcal/mol (blau). Das angegebene MEP entspricht dem im Zentrum des unteren Benzolringes erhaltenen Wert.

Im Vergleich zu den mit Elektronenakzeptor-Gruppen substituierten Naphthalin-Klammern **21b** und **22b**, sowie **23b** und **24b**, ist der Komplex-stabilisierende Effekt der Elektronendonator-Gruppen bei der Klammer **91b** noch deutlicher. Hier beträgt der Stabilisierungsfaktor rund 20 gegenüber des TCNB-Komplexes der Monocarbmethoxy- oder Mononitroklammer **21b** bzw. **22b**, und 20 bis 30 gegenüber des entsprechenden KS-Komplexes, wenn man den  $K_a$ -Wert der  $^1\text{H}$ -NMR-Titration für den Komplex **KS@91b** zugrunde legt. Die Dicarbmethoxy- und Dinitro-substituierten Klammern **23b** und **24b** bilden mit den beiden Gastmolekülen TCNB **69** und KS **71** keine mit der NMR-Spektroskopie nachweisbaren Komplexe mehr. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen die Bedeutung der elektrostatischen Wechselwirkungen für Wirt-Gast-Komplexbildung der dimethylenüberbrückten Klammern mit Naphthalin-Seitenwänden. Falls die dispersiven Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle für die Komplexstabilität spielen würden, dann hätte man erwartet, dass die an den terminalen Benzolringen der Naphthalin-Seitenwände disubstituierten Klammern stabilere Komplexe bilden als die mono- und die unsubstituierten Klammern. Diese Stabilitätsreihe wird nicht beobachtet. Damit erhärten die hier vorgestellten Untersuchungen die Bedeutung der Elektrostatik bei den aromatischen Wechselwirkungen, die ein wichtiges Bindungsmotiv der supramolekularen Chemie darstellen.

### 2.2.4.5 Diskussion der Wirt-Gast-Komplexstrukturen

Aus den Komplexen, der neu synthetisierten terminal dipyrrolidino-substituierten molekularen Naphthalin-Klammern **91b** und **91d** mit TCNB **69** und Kosower Salz **71** wurden keine für eine Kristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten. Die Kristallstrukturen hätten uns wertvolle Information über die Struktur der Komplexe im Festkörper gegeben.<sup>[26]</sup> Dennoch lassen sich aus den  $^1\text{H}$ -Sättigungsverschiebungen, den  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Werten, der Gästeprotonen die Strukturen der Komplexe in Lösung ableiten. Vor allem durch den Vergleich einiger aus Kristallstrukturanalysen bekannten Komplexe mit den aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Titrations ermittelten Sättigungsverschiebungen  $\Delta\delta_{\text{max}}$ , können wichtige Schlüsse bezüglich der Komplexstrukturen gezogen werden. Kraftfeld-Rechnungen und Monte-Carlo-Konformer-Suchen können interessante Auskünfte zur Strukturaufklärung beitragen.

Als Grundlage zur Strukturdiskussion der TCNB-Komplexe **69@91b** und **69@91d** dienen die vorhandenen Kristallstrukturanalysen der Komplexe **69@6b** und **69@6c** (Abbildung 2.131 und Abbildung 2.132).

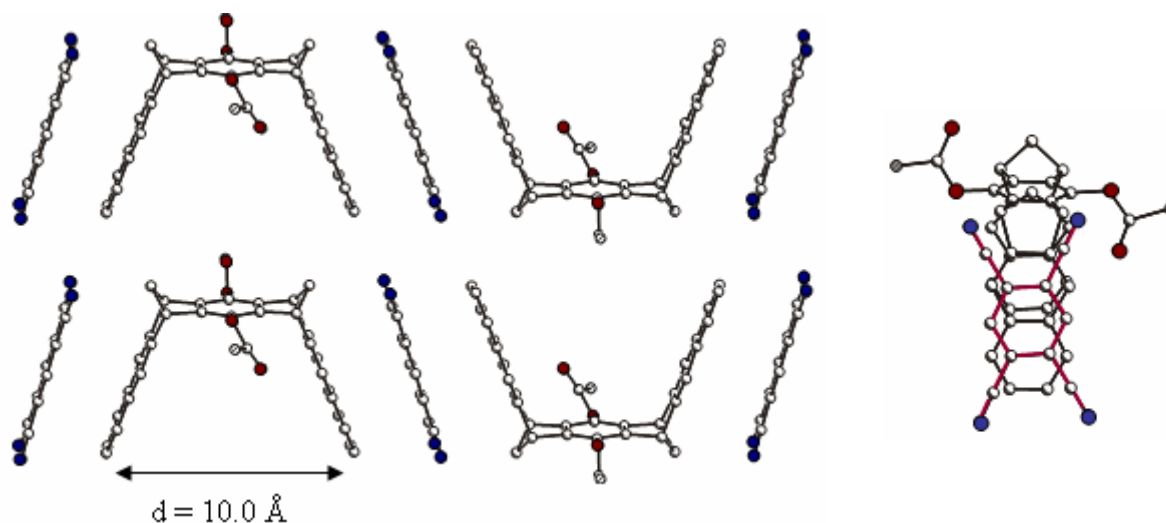
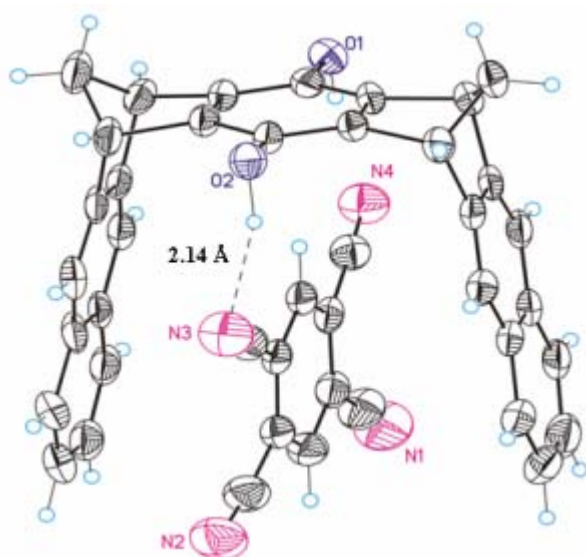


Abbildung 2.131: Kristallstrukturanalyse des Komplexes **69@6b**.<sup>[84]</sup>

In der Kristallstruktur für den Komplex zwischen der diacetat-substituierten Klammer **6b** und TCNB **69** befindet sich der Gast außerhalb der Klammerkavität (Abbildung 2.131).

Der erhaltene  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Wert (3.40 ppm) spricht aber in Lösung eher für eine Komplexstruktur in der das Substrat in der Kavität positioniert war. Eine solche Komplexstruktur wurde nämlich

für den Komplex der Hydrochinon-Naphthalin-Klammer **6c** gefunden und der erhaltene  $\Delta\delta_{\max}$ -Wert betrug in dem Fall 3.57 ppm.<sup>[84]</sup> (Abbildung 2.132).



21°C, CDCl<sub>3</sub>

$$K_a = 2180 \pm 200 \text{ M}^{-1}$$

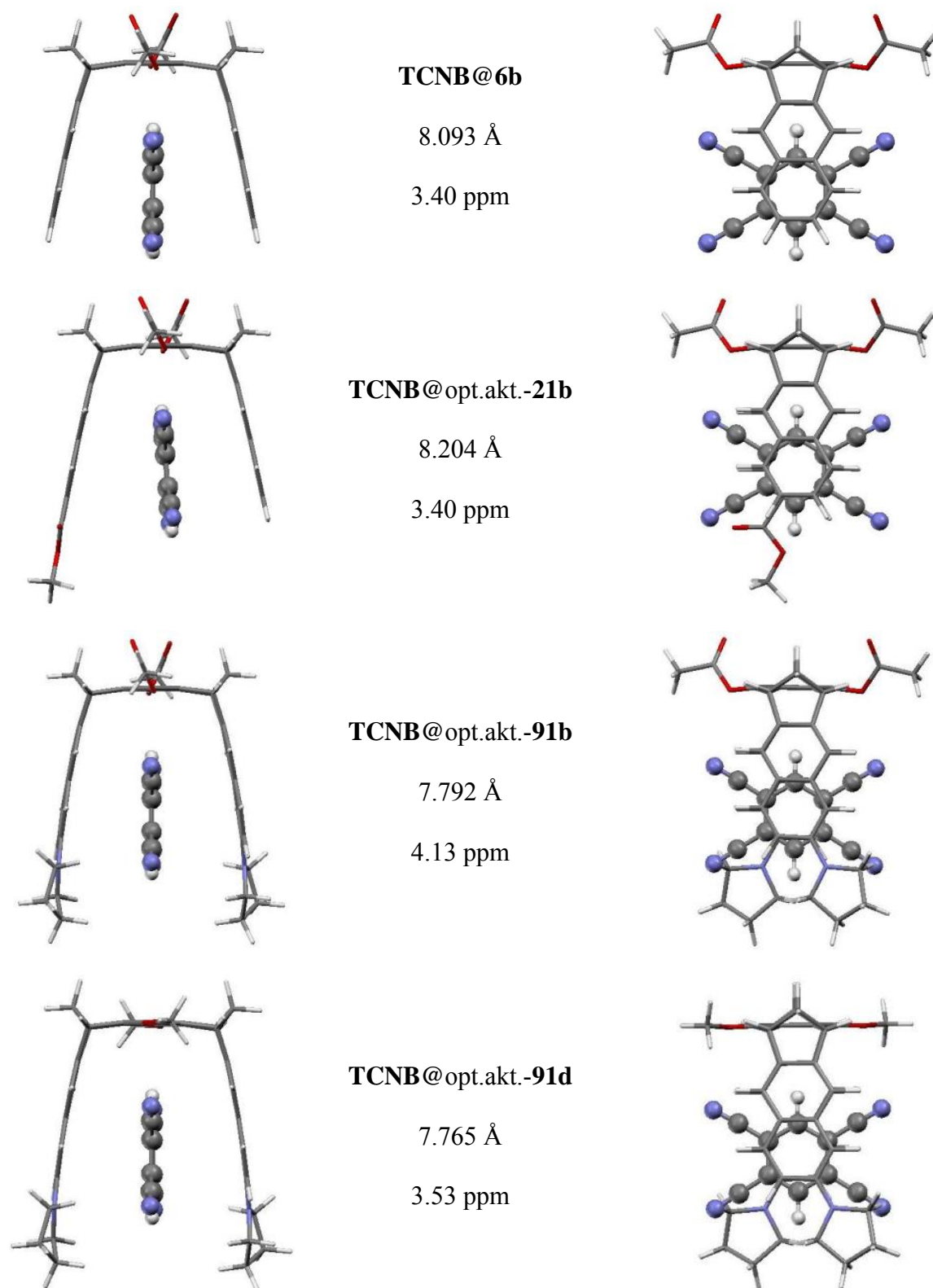
$$\Delta\delta_{\max} [\text{ppm}] = 3.57$$

**Abbildung 2.132:** Links: Kristallstrukturanalyse des Komplexes **69@6c**. Rechts: Assoziationskonstante  $K_a [\text{M}^{-1}]$  des Komplexes **69@6c** und Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\max} [\text{ppm}]$  des TCNB-Protons.<sup>[84]</sup>

Die ermittelten  $\Delta\delta_{\max}$ -Werte für TCNB **69** in den Komplexen mit den terminal dipyrrolidino-substituierten Naphthalin-Klammern **91b** und **91d** liegen im selben Bereich wie in den Komplexen der anderen dimethylen-überbrückten Klammern. Aus diesem Grund wird angenommen, dass die Struktur des Komplexes **69@91b** der Struktur des Komplexes **69@6c** ähnelt. In dieser Struktur befindet sich das Substrat zwischen den Seitenwänden, mit einem Proton auf die Benzol-"Spacer"-Einheit gerichtet.

Außerdem, wie in einem Komplexierungsversuch gezeigt wurde (Abbildung 2.124), verschiebt die Modellverbindung **93** das Signal des TCNB-Protons nur minimal (0.3 ppm). Dies bestätigt auf der einen Seite die attraktive Wechselwirkung zwischen diesen Systemen, auf der anderen Seite wiederum die Einlagerung des Gastes in die Kavität, denn nur so kann der große  $\Delta\delta_{\max}$ -Wert begründet werden.

In Abbildung 2.133 sind die mittels Kraftfeld (MMFF94) ermittelten Minimumstrukturen der Komplexe **69@91b** und **69@91d** im Vergleich mit denen der terminal unsubstituierten Klammer **6b** und der terminal substituierten Klammer **21b** gezeigt.

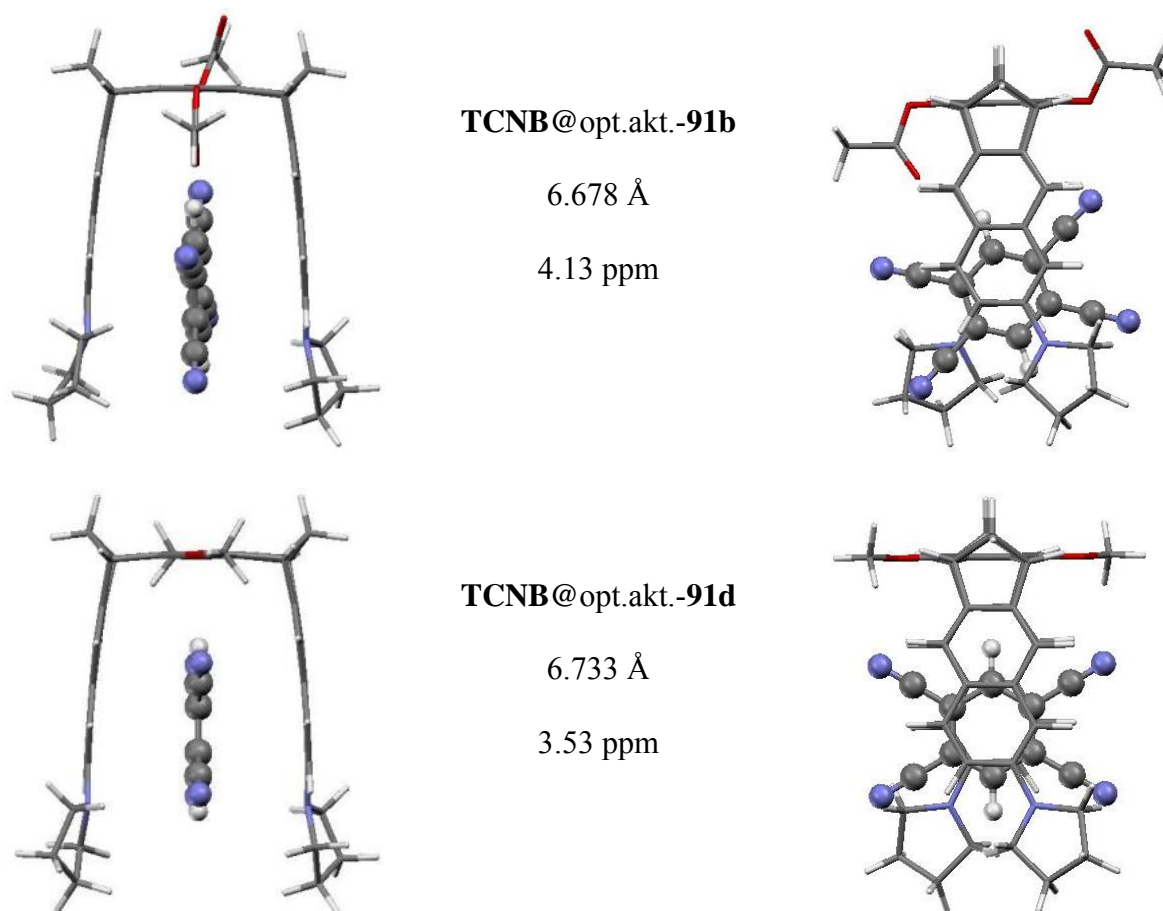


**Abbildung 2.133:** Die mit Kraftfeld (MMFF94) berechneten Strukturen der Komplexe **TCNB@6b**, **TCNB@opt.akt.-21b**, **TCNB@opt.akt.-91b** und **TCNB@opt.akt.-91d**. Links: Frontansichten, rechts: Seitenansichten, mitte: Komplex-Name, terminaler CC-Abstand und  $\Delta\delta_{\max}$  [ppm] in  $\text{CDCl}_3$ .



In allen Komplexen befindet sich TCNB **69** nahezu in der gleichen Position, so dass das zur zentralen Benzol-"Spacer"-Einheit weisende TCNB-Proton optimal im Anisotropiekegel des Benzolringes liegt. Dadurch lassen sich die ähnlichen  $\Delta\delta_{\max}$ -Werte erklären.

In Abbildung 2.134 sind die mittels Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber\*, 5000 Strukturen) ermittelten Minimumstrukturen der Komplexe **69@91b** und **69@91d** abgebildet. Auch in diesen hier diskutierten Wirt-Gast-Komplexstrukturen ist die Anordnung des TCNB-Gastmoleküls nicht statisch, sondern die Beobachtung nur eines TCNB- $^1\text{H}$ -NMR-Signals ist wieder ein starker Hinweis dafür, dass sowohl Komplexbildung und -dissoziation, als auch Gastrotation in der Klammerkavität rasche Prozesse im Vergleich zur "NMR-Zeitskala" sind, so dass man für die im Komplex nicht äquivalenten TCNB-Protonen nur ein Mittelwertsignal beobachtet.



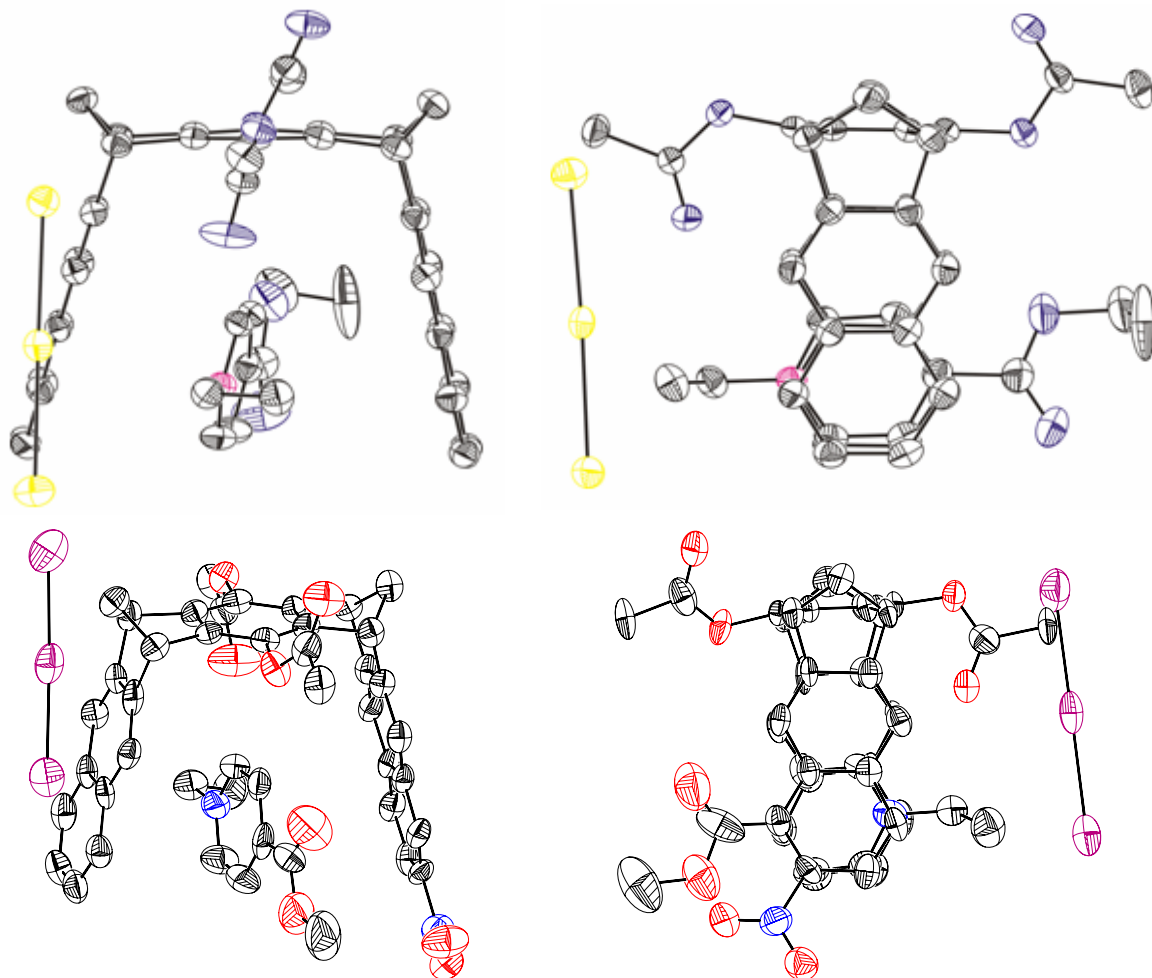
**Abbildung 2.134:** Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber\*, 5000 Strukturen) ermittelten Minimumstrukturen der Komplexe **TCNB@opt.akt.-91b** und **TCNB@opt.akt.-91d**. Links: Frontansichten, rechts: Seitenansichten, mitte: Komplex-Name, terminaler CC-Abstand und  $\Delta\delta_{\max}$  [ppm] in  $\text{CDCl}_3$ .



Während beide Kraftfelder (MMFF94 und Amber\*) eine ähnliche Struktur für den Komplex **69@91d** liefern, weichen für den Komplex **69@91b** die Ergebnisse voneinander ab. In der mittels Amber\*-Kraftfeld berechneten Struktur ist das eine TCNB-Proton nicht so optimal auf die Benzol-"Spacer"-Einheit ausgerichtet wie in den anderen berechneten Strukturen. Der  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Wert des Komplexes **69@91b** ist mit 4.13 ppm etwas größer als der des Komplexes **69@6b** oder des Referenzwertes des Komplexes **69@6c** ( $\Delta\delta_{\text{max}} = 3.40$  bzw. 3.57 ppm), für das eine Kristallstruktur existiert. Es ist daher durchaus möglich, dass die Gastorientierung im Komplex **69@91b** etwas unterschiedlich zu der in den anderen TCNB-Komplexen ist. Eine Entscheidung, welche Struktur der Komplex **69@91b** in Lösung tatsächlich besitzt, ließe sich mit Hilfe quantenchemischer ab initio-Berechnungen der chemischen  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen treffen.

Im Vergleich zum Komplex der Anthracen-Klammer **69@9b** sind die  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Werte fast identisch. ( $\Delta\delta_{\text{max}} = 4.13$  ppm für TCNB in **69@91b** und  $\Delta\delta_{\text{max}} = 4.14$  ppm für TCNB in **69@9b**). Dies deutet auf eine ähnliche Position des Gastmoleküls in der Kavitäten dieser Klammern hin.

Als Grundlage zur Strukturdiskussion der KS-Komplexe **71@91b** und **71@91d** dienen die Kristallstrukturanalysen der Komplexe **71@6b** und **71@22b** (Abbildung 2.135).

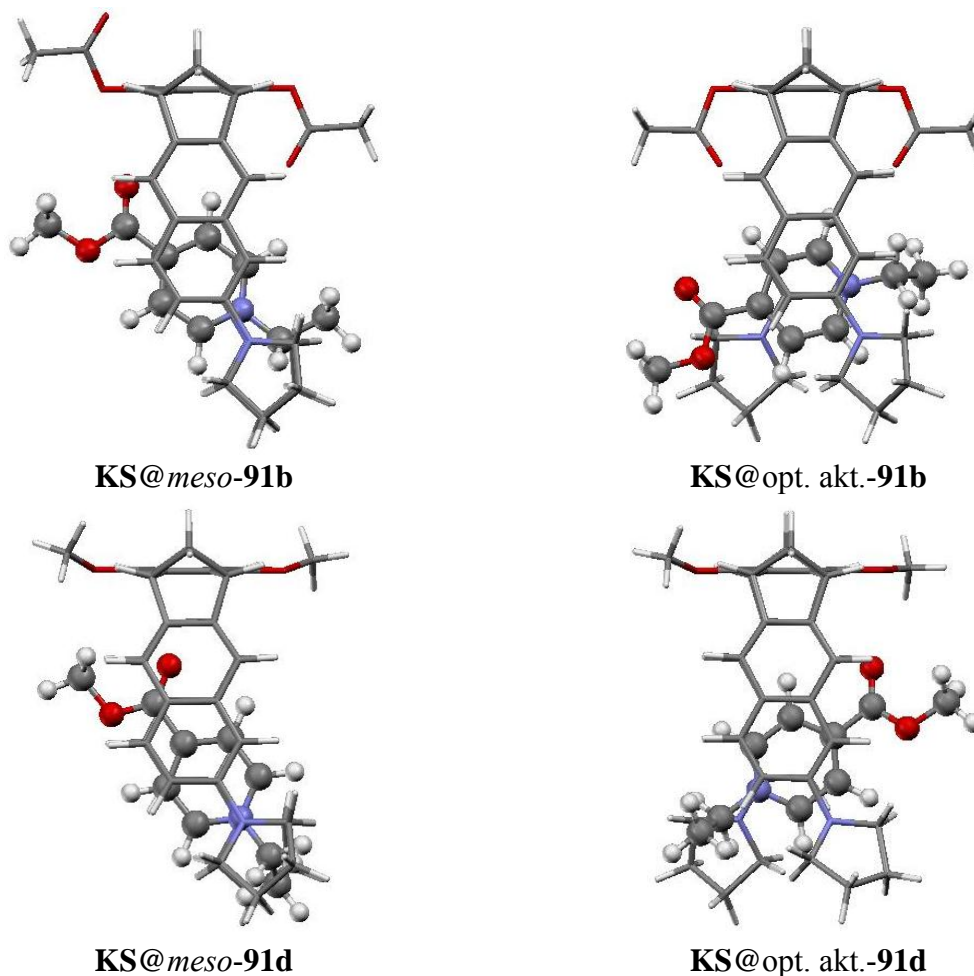


**Abbildung 2.135:** Kristallstrukturanalyse des lösemittelfreien (1:1)-Komplexes **71@6b**<sup>[84]</sup> und des (1:1)-Komplexes **71@22b**.<sup>[103]</sup>

In den Komplexen zwischen dem Kosower Salz **71** und den Klammern **91b** und **91d** zeigen die Protonen  $H_a$ ,  $H_b$  und  $H_c$  die größten  $\Delta\delta_{\max}$ -Werte. Bei den Komplexen der terminal unsubstituierten Naphthalin-Klammern **6** und der terminal substituierten Naphthalin-Klammern **21-24** mit diesem Substrat zeigt sich die gleiche Tendenz. Aus der Kristallstrukturanalyse der Komplexe **71@6b** und **71@22b** geht hervor, dass sich der Pyridiniumring in der Klammerkavität befindet, was die relativ großen  $\Delta\delta_{\max}$ -Werte der Protonen  $H_a$  und  $H_b$  erklärt. Demzufolge kann angenommen werden, dass sich der Pyridiniumring des Kosower Salzes in den Komplexen der Klammern **91b** und **91d** ebenfalls in der Kavität befindet.

In Abbildung 2.136 sind die in den Monte-Carlo-Konformer-Suchen ermittelten Minimumstrukturen der Komplexe von der *meso*- und der opt. akt.-konfigurierten Klammern, **91b** und **91d**, mit KS **71** dargestellt. Die Ergebnisse zeigen ebenfalls den Pyridiniumring in der Klammerkavität positioniert. Der Gast befindet sich dort aber nicht parallel zur zentralen

"Spacer"-Einheit der Klammern **91b** oder **91d**, wie in der Kristallstruktur des Komplexes **71@6b**, sondern etwas schräg und weiter unten, auf der Höhe, die zwischen dem terminalen Benzolring und den Pyrrolidin-Ringen liegt. Offensichtlich zieht der elektrostatisch negativ polarisierte Pyrrolidin-Ring den kationischen Gastpyridinium an. Besonders deutlich wird dies in den beiden berechneten Komplexstrukturen der *meso*-konfigurierten Klammern **91b** und **91d**, in denen die Pyrrolidino-Substituenten *cis* zueinander konfiguriert sind.



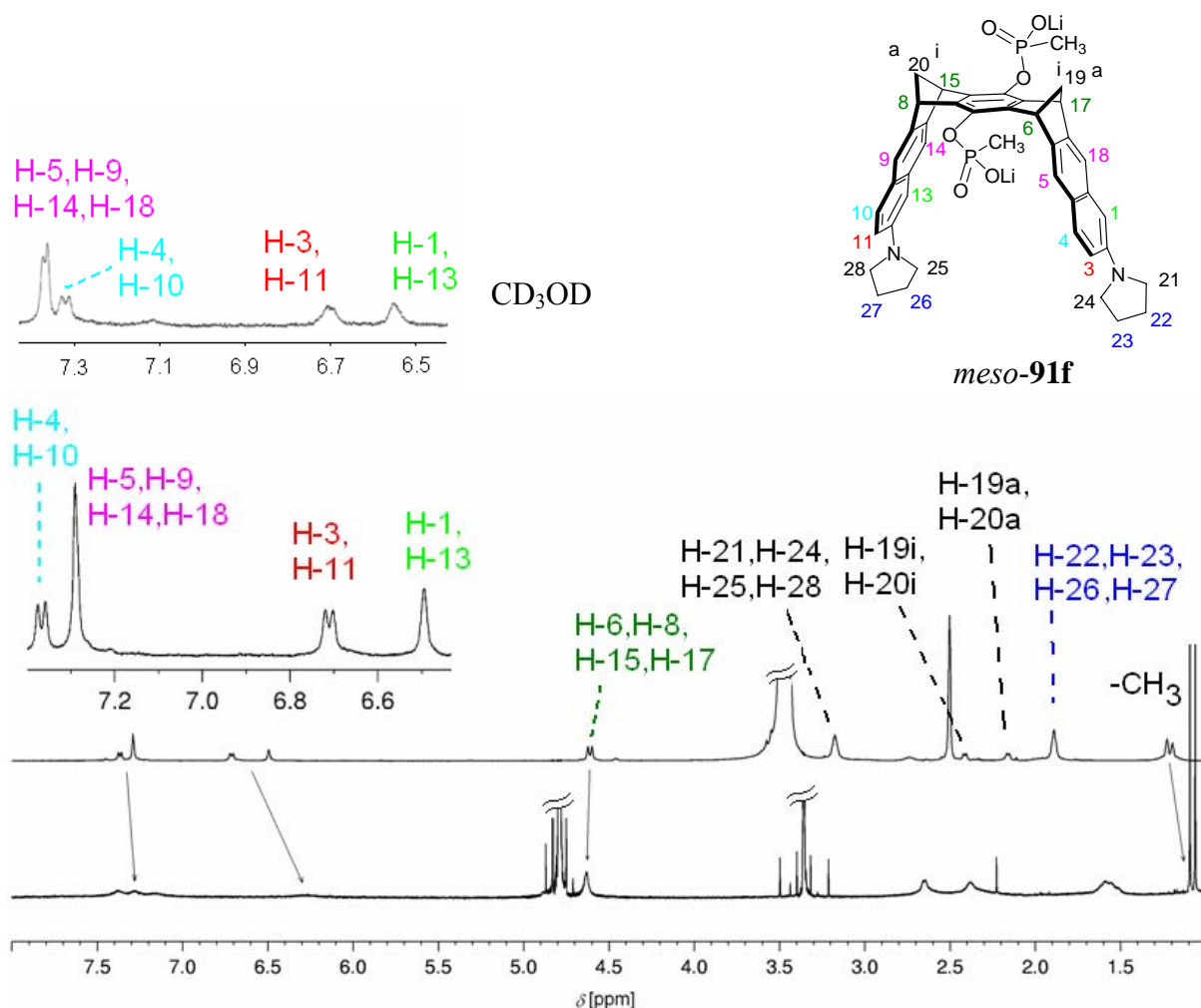
**Abbildung 2.136:** Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber\*, 5000 Strukturen) ermittelten Minimumstrukturen der Komplexe **KS@*meso*-91b**, **KS@opt. akt.-91b**, **KS@*meso*-91d** und **KS@opt. akt.-91d**. Seitenansichten.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass die Pyrrolidino-Substituenten als Elektronendonatoren den Effekt auf die Wirt-Gast-Komplex-Stabilität und -Struktur ausüben, der erwartet wird, wenn die elektrostatischen Kräfte für die Aren-Aren-Wechselwirkungen bei der Wirt-Gast-Komplexbildung dominierend sind.

## 2.2.5 Eigenschaften der wasserlöslichen molekularen Klammer mit terminal dipyrrolidino-substituierten Naphthalin-Seitenwänden **91f**

### 2.2.5.1 Selbstassoziation in Wasser

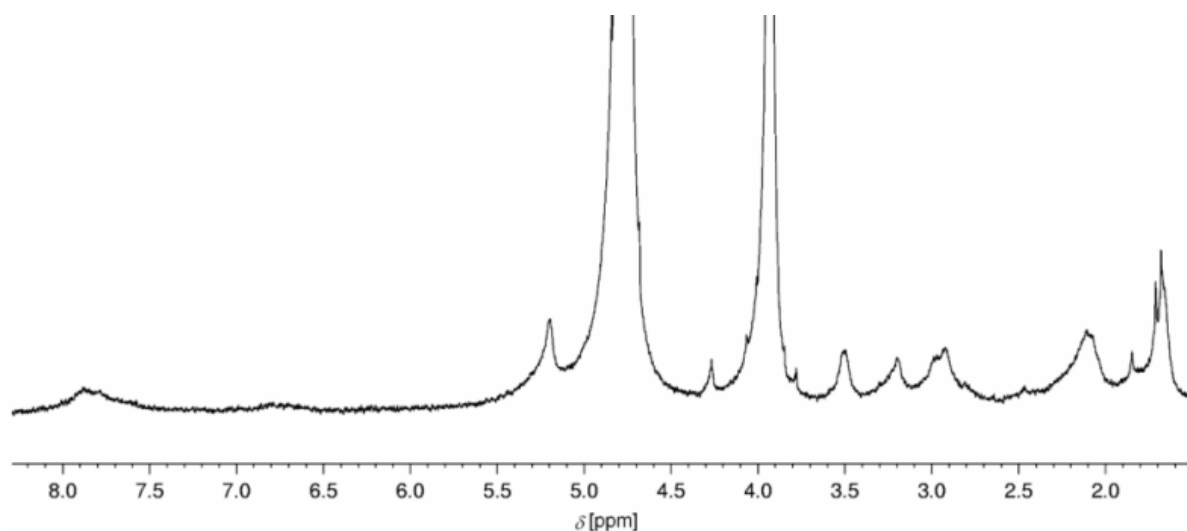
In Kapitel 2.1.6.9 wurde gezeigt, dass die Ausdehnung nur einer Seitenwand beim Übergang von der Phosphonat-substituierten Klammer **6f** mit zwei Naphthalin-Seitenwänden zu der Klammer **91f** mit einer Naphthalin- und einer Benzo-[*k*]-fluoranthen-Seitenwand ausreicht, um eine Eigenassoziation in wässriger Lösung herbeizuführen. Es stellt sich als nächstes die Frage, welchen Einfluss die Pyrrolidino-Substituenten bei den Klammern *meso*- und *rac*-**91f** auf diesen Prozess haben.



**Abbildung 2.137:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektren der Klammer **91f**. Aromatische Bereich in  $\text{CD}_3\text{OD}$  (oben), Gesamtspektrum in  $\text{DMSO}-d_6$  (mitte) und in  $\text{D}_2\text{O}$  (unten) bei 25 °C. Eine Vergrößerung des aromatischen Bereiches des Spektrums in  $\text{D}_2\text{O}$  ist in Abbildung 2.139 zu sehen.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der terminal dipyrrolidino-substituierten Naphthalin-Phosphonat-Klammer **91f** in  $\text{DMSO-}d_6$  und  $\text{Methanol-}d_4$  unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Zum einen wird die Reihenfolge der Signale der Protonen H-4, H-10 und H-5, H-9, H-14, H-18 in diesen Spektren vertauscht und zum anderen spalten die Signale der chemisch nicht äquivalenten Protonen H-5, H-9 und H-14, H-18 in  $\text{DMSO-}d_6$ , nicht aber in  $\text{Methanol-}d_4$  auf (Abbildung 2.137, oben und mitte). Wird dagegen ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{D}_2\text{O}$  aufgenommen, zeigen die Signale eine extreme Linienverbreiterung und eine Hochfeldverschiebung. Ein Vergleich der Spektren in  $\text{DMSO-}d_6$  und  $\text{D}_2\text{O}$  wird in Abbildung 2.137 (mitte und unten) dargestellt. Diese Beobachtungen deuten auf eine Eigenassoziation der Klammer **91f** in wässriger Lösung hin.

Als nächstes war die Bestimmung der Konstante  $K_{\text{dim}}$  geplant. Wie im Fall der Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammer **19b** ist auch hier bei Raumtemperatur keine Zuordnung der aromatischen Protonen möglich. Demzufolge kann eine Verdünnungstitration bei dieser Temperatur nicht ausgewertet und keine Eigenassoziationskonstante  $K_{\text{dim}}$  direkt bestimmt werden. Bei höheren Temperaturen wird in der Regel die Linienbreite reduziert, was eine Zuordnung der Signale ermöglichen könnte.

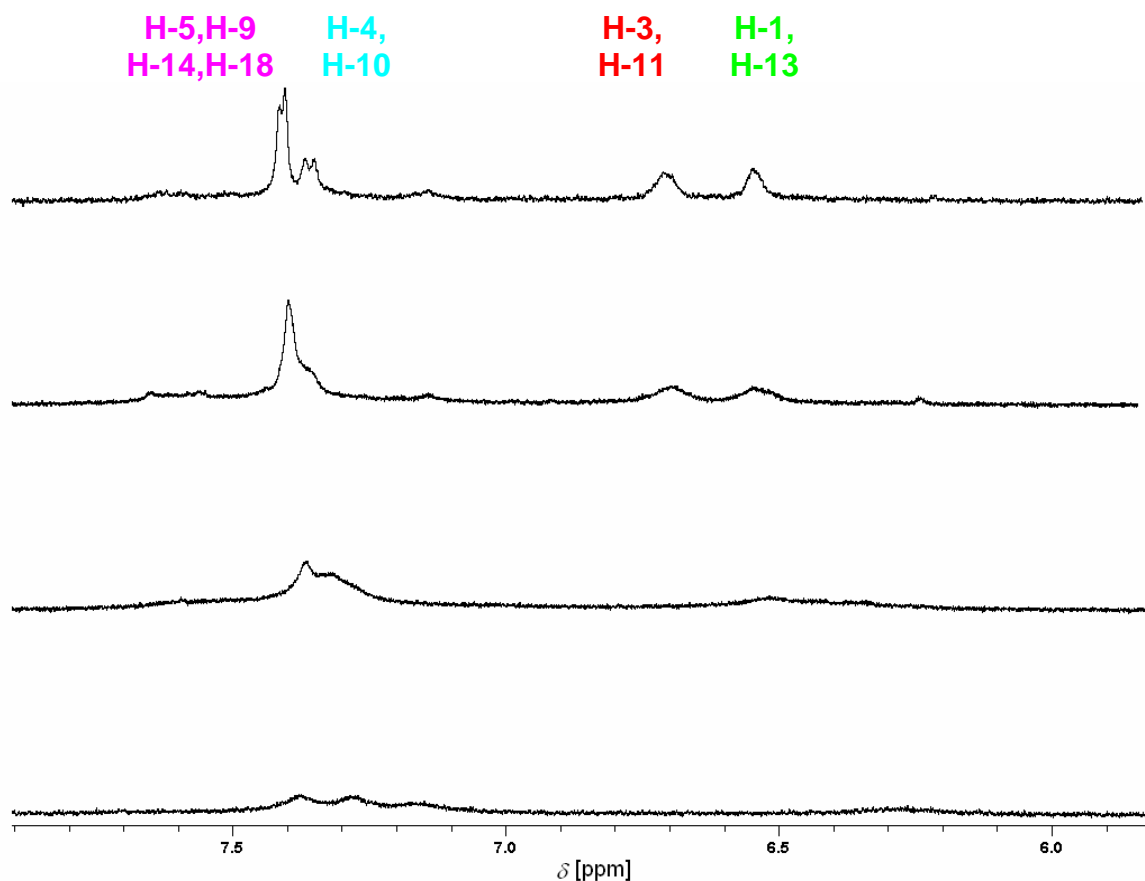


**Abbildung 2.138:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum der Klammer **91f** in  $\text{D}_2\text{O}$  bei 60 °C.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Klammer **91f** bei 60 °C in  $\text{D}_2\text{O}$  zeigte allerdings nicht die erwartete Abnahme der Linienbreite. Wie man in Abbildung 2.138 erkennen kann, deutet alles darauf hin, dass es bei höheren Temperaturen zu einer Zersetzung der Klammer kommt.

Vor allem, weil nach dem Abkühlen der Lösung diese erneut gemessen wurde und sich zeigte, dass es zu einer Veränderung des Signalmusters gekommen war.

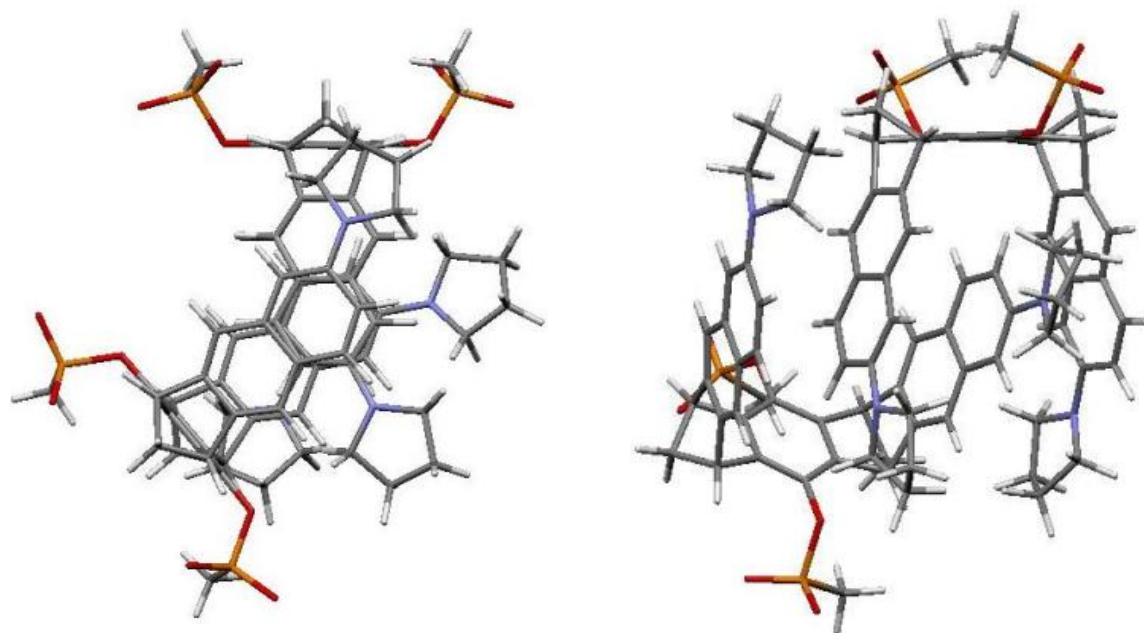
Als nächstes haben wir versucht, den Effekt des Wassers aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **91f** durch Messung in  $\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$ -Mischungen verschiedener Zusammensetzung zu ermitteln (Abbildung 2.139). Durch den  $\text{CD}_3\text{OD}$ -Zusatz hofften wir auswertbare Spektren mit geringerer Linienbreite zu gewinnen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **91f** in einem (1:1)-Gemisch von  $\text{CD}_3\text{OD}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  ist schon so breit, dass eine Auswertung und Zuordnung der Signale nicht möglich ist. Die Verbreiterung, sowie die Hochfeld-Verschiebung einiger der Aromaten-Signale beim sukzessiven Übergang von  $\text{CD}_3\text{OD}$  zu  $\text{D}_2\text{O}$  weist aber darauf hin, dass die Klammer **91f** in wässriger Lösung eine Selbstassoziation erfährt.



**Abbildung 2.139:** Von oben nach unten: Aromatischer Bereich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Klammer **91f** in reinem  $\text{CD}_3\text{OD}$ , in  $\text{CD}_3\text{OD}:\text{D}_2\text{O}$  (4:1), in  $\text{CD}_3\text{OD}:\text{D}_2\text{O}$  (1:1) und in reinem  $\text{D}_2\text{O}$  bei 25 °C.

Eine mit Amber\*/ $\text{H}_2\text{O}$ -Kraftfeld durchgeführte Monte-Carlo-Konformerens-Suche liefert für die Wechselwirkung von zwei *meso*-konfigurierten Klammern **91f** die in Abbildung 2.140 gezeigte Energieminimum-Struktur, die den Dimerenstrukturen der Anthracen-Klammer (**9f**)<sub>2</sub>

und der Naphthalin-Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammer (**58f**)<sub>2</sub> ähnlich ist. Hier erwartet man, dass die auf die zentrale "Spacer"-Einheit der Nachbarklammer weisenden aromatischen Protonen H-3 und H-11 die größte Hochfeld-Verschiebung beim Übergang vom Monomeren opt.akt-**91f** zum Dimeren (opt.akt-**91f**)<sub>2</sub> erfahren.

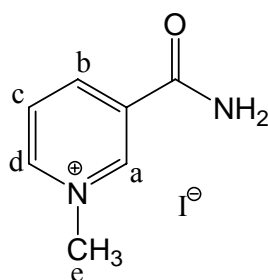


**Abbildung 2.140:** Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber\*, 5000 Strukturen, H<sub>2</sub>O) ermittelte Minimumstruktur des Dimers (opt.akt-**91f**)<sub>2</sub>. Zwei Ansichten.

Obwohl die Eigenassoziation nicht bestimmt werden konnte, deutet alles darauf hin, dass die Einführung der elektronenliefernden Pyrrolidino-Substituenten die Ausbildung von Dimeren in wässriger Lösung begünstigt. Wegen der Signalverbreiterung in D<sub>2</sub>O ließen sich die supramolekularen Eigenschaften der Klammer **91f** nicht ermitteln.

### 2.2.5.2 Rezeptoreigenschaften in Methanol

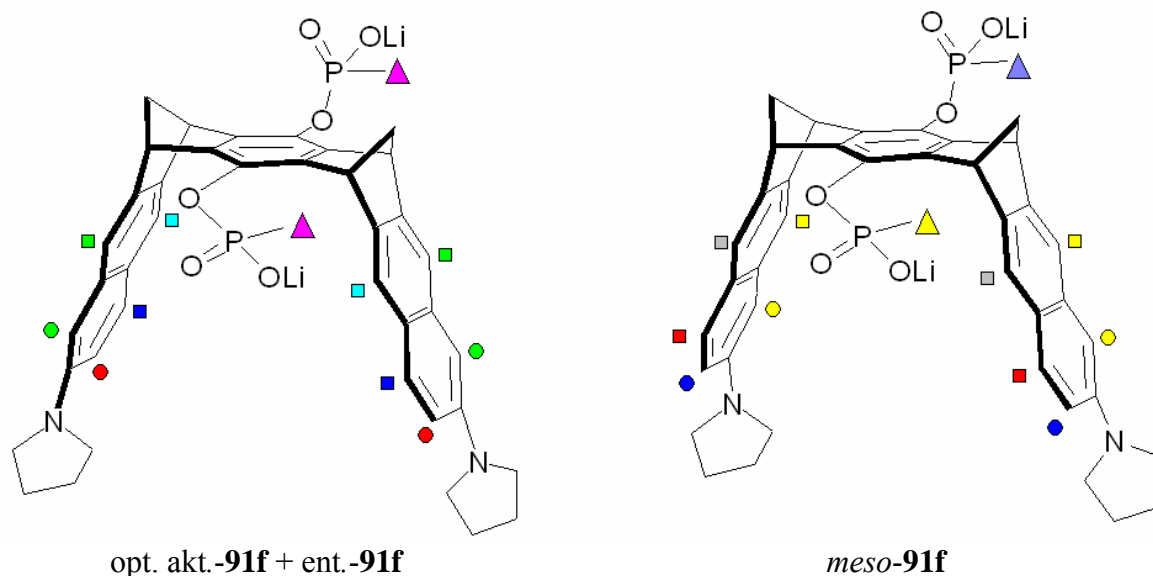
Da die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **91f** in  $\text{CD}_3\text{OD}$  nicht konzentrationsabhängig sind, gibt es in diesem Lösungsmittel keinen Hinweis auf eine Eigenassoziation der Klammer **91f**. Von großem Interesse ist die Untersuchung der Rezeptoreigenschaften in diesem Lösungsmittel. Vor allem soll herausgefunden werden, ob der Effekt der Elektronendonoren-Substituenten, der in Chloroform beobachtet wurde, auch in diesem stark polaren solvophoben Lösungsmittel festgestellt werden kann. Als Substrat wurde *N*-Methylnicotinamidiodid (NMNA **103**) ausgewählt, das mit Klammer **6f** in  $\text{CD}_3\text{OD}$  einen relativ stabilen Komplex bildet ( $K_a = 1700 \text{ M}^{-1}$ ).



**Abbildung 2.141:** Struktur von *N*-Methylnicotinamidiodid (NMNA) **103**.

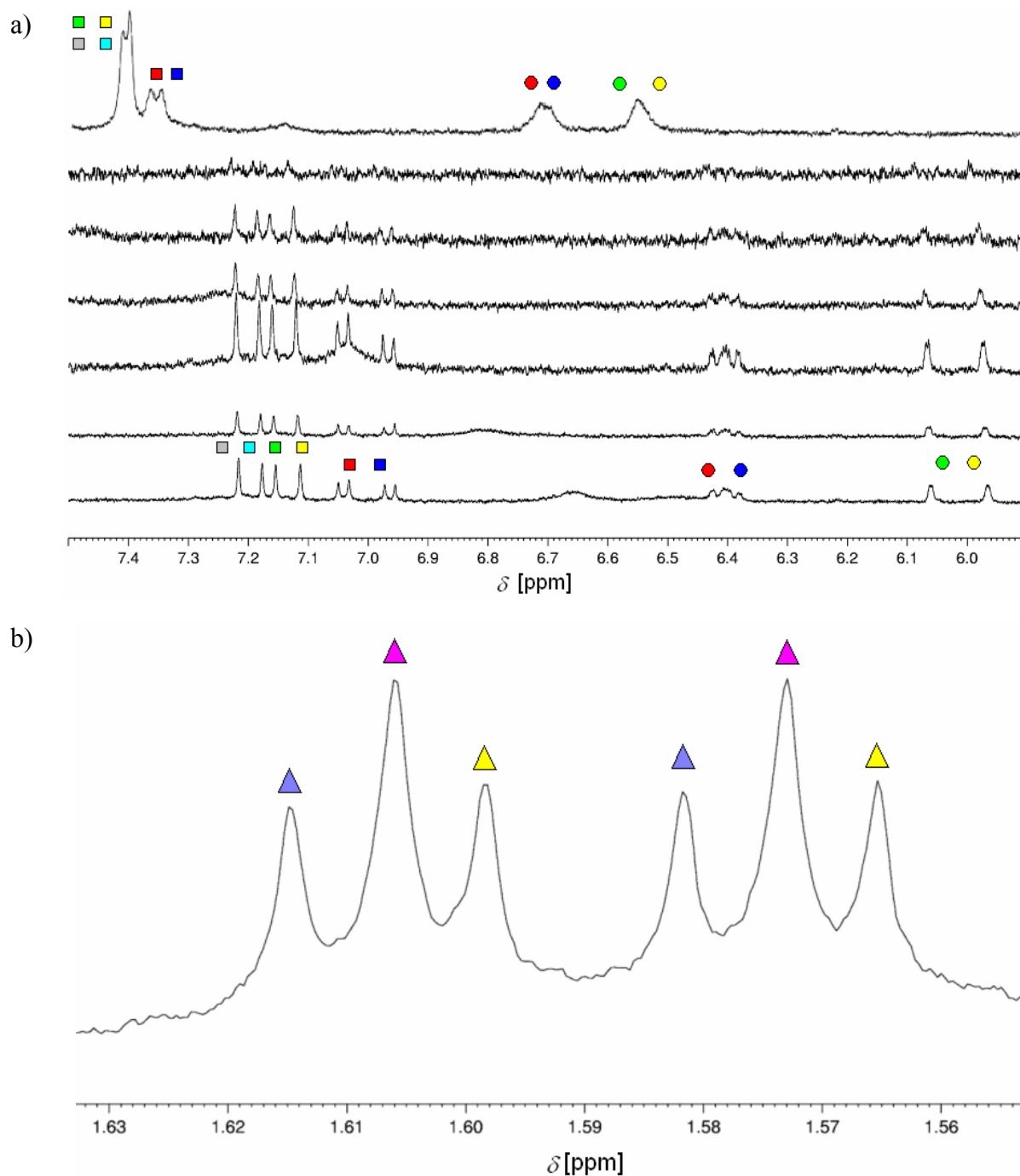
Die Assoziationskonstante der Klammer **91f** gegenüber NMNA wurden mittels einer  $^1\text{H}$ -NMR-Verdünnungstitration ermittelt. In Abbildung 2.143 wird ein Ausschnitt dieser Spektren gezeigt. Die experimentellen Daten und die erhaltene Titrationskurve sind in Kapitel 4.4.1.3 angegeben.





**Abbildung 2.142:** Die chemisch-äquivalenten Protonen der Klammern *meso-91f* und *rac-91f* sind jeweils mit dem gleichen Symbol gekennzeichnet.

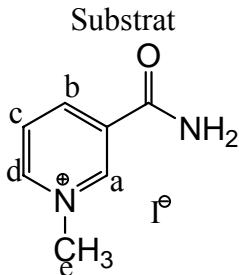
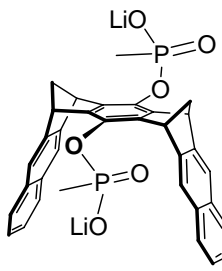
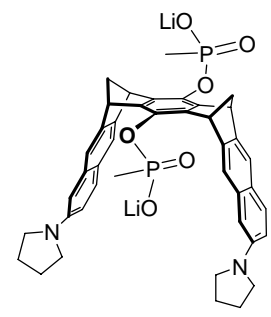
Weder in  $\text{CD}_3\text{OD}$  noch in  $\text{DMSO}-d_6$  spalten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer Mischung aus *meso*- und *rac-91f* die drei chemisch nicht-äquivalenten  $\text{CH}_3$ -Gruppen zu unterschiedlichen Signalen auf, wie es für die Dimethoxy- (**91d**) und die Hydrochinonklammer (**91c**) in Chloroform der Fall war. In Anwesenheit des Substrates NMNA jedoch wird die Umgebung der Methyl-Gruppen und der anderen Protonen von *meso*- und *rac-91f* unterschiedlicher. Dadurch verändern sich die chemischen Verschiebungen und die zwei Isomere sind im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum voneinander zu unterscheiden. Die Folge sind drei Dubletts (jeweils  $^2J(\text{P}, \text{H}) = 16.5 \text{ Hz}$ ): zwei Dubletts sind *meso-91f* und ein Dublett *rac-91f* zuzuordnen (Abbildung 2.143, b)). Außerdem fällt auf, dass alle nicht-äquivalenten Protonen im Komplex auch zu unterscheiden sind. Im Gegensatz dazu wurden in reinem Methanol verbreiterte Mittelwert-Signale für *meso* und *rac* erhalten. In Abbildung 2.143, a) wird die Aufspaltung der Signale mit Symbolen verdeutlicht. Die Zuordnung der Symbole ist aus Abbildung 2.142 zu entnehmen. Die Reihenfolge der jeweiligen Symbole stellt allerdings nur ein Beispiel dar und kann in jeder Signalgruppe variieren.



**Abbildung 2.143:** a) Vergleich des aromatischen Bereiches der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Klammer **91f** in reinem  $\text{CD}_3\text{OD}$  (oben) mit den sechs Spektren aus der  $^1\text{H}$ -NMR-Verdünnungstitration des Komplexes **103@91f**. b) Die drei chemisch nicht-äquivalenten  $\text{CH}_3$ -Gruppen sind im Komplex zu erkennen. Die Reihenfolge der Symbole kann in jeder Signalgruppe variieren.

Die Assoziationskonstanten  $K_a [\text{M}^{-1}]$  und  $^1\text{H}$ -NMR-Sättigungsverchiebungen  $\Delta\delta_{\text{max}} [\text{ppm}]$  der NMNA-Protonen der Komplexe der terminal dipyrrolidino-substituierten Naphthalin-Klammern **91f** im Vergleich zu der terminal unsubstituierten Klammer **6f** in  $\text{CD}_3\text{OD}$  sind in Tabelle 2.35 angegeben.

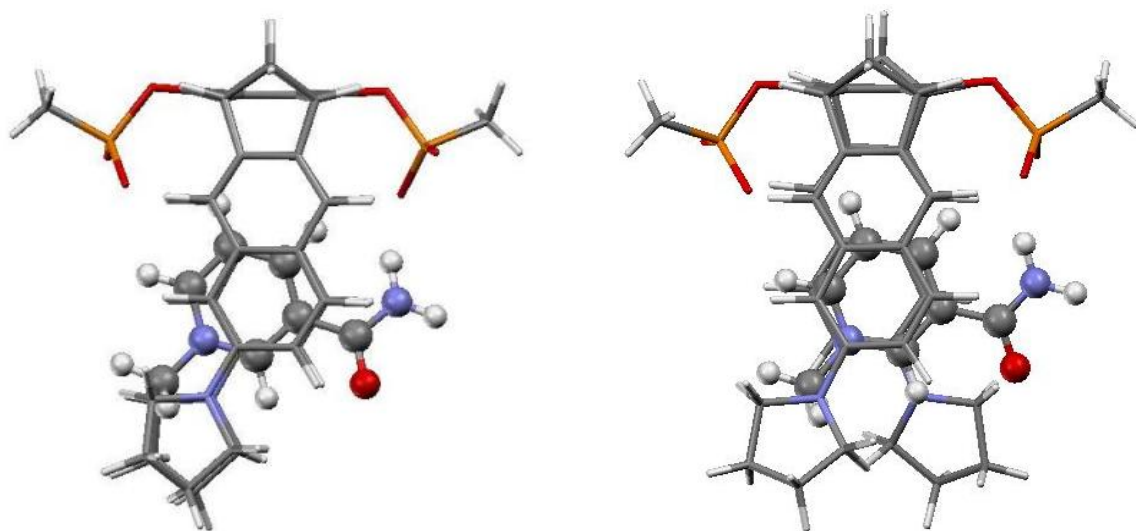
**Tabelle 2.35:** Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $M^{-1}$ ] und  $^1H$ -NMR-Sättigungsverschiebungen  $\Delta\delta_{\max}$  [ppm] der NMNA-Protonen der Komplexe der terminal dipyrrolidino-substituierten Naphthalin-Klammern **91f** im Vergleich zu der terminal unsubstituierten Klammer **6f** in  $CD_3OD$  bei 25 °C.<sup>[189]</sup>

<div style="text-align: center;">  <p>Substrat</p> </div>					
NMNA ( <b>103</b> )					
Rezeptor	$K_a$	$\Delta\delta_{\max}$	Rezeptor	$K_a$	$\Delta\delta_{\max}$
 <p><b>6f</b></p>	1700	1.59( $H_a$ ) 3.16( $H_b$ ) 2.98( $H_c$ ) 1.59( $H_d$ ) 1.27( $H_e$ )	 <p><b>91f</b></p>	8600	1.10( $H_a$ ) n.d.( $H_b$ ) n.d.( $H_c$ ) 1.11( $H_d$ ) 0.92( $H_e$ )
n.d.: nicht detektierbar					

Die Auswertung der  $^1H$ -NMR-Verdünnungstitration liefert für den Komplex **103@91f** eine Assoziationskonstante von  $K_a = 8600 M^{-1}$ . Demnach ist der Komplex, den die elektronenreichere Klammer **91f** mit NMNA bildet, um den Faktor 5 stabiler als der analoge Komplex, den die Klammer **6f** mit diesem Substrat bildet.

Im Vergleich zur terminal dipyrrolidino-substituierten Klammer **91f** erweisen sich für die terminal unsubstituierte Klammer **6f** die  $\Delta\delta_{\max}$ -Werte der NMNA-Protonen als größer. Die  $\Delta\delta_{\max}$ -Werte für die Protonen  $H_b$  und  $H_c$  konnten jedoch nicht ermittelt werden, da die Signale dieser Protonen nicht detektiert werden. Zusätzlich zur Linienbreite kommt es in den Spektren zu einer Aufspaltung der Signale der *meso*- und *rac*-Klammern **91f** (Abbildung 2.143). Dies erschwert die Ableitung der Komplexstruktur, denn genau diese Protonen zeigen im Komplex NMNA **103@6f** die größten Sättigungsverschiebungen. Möglicherweise verhindern die sterisch anspruchsvollen Substituenten eine optimale Einlagerung des Pyridiniumringes in die Kavität, wodurch die Protonen sich nicht so optimal im Anisotropiekegel des Benzolringes befinden. Dadurch werden die Sättigungsverschiebungen kleiner.

In Abbildung 2.144 werden die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber\*, 5000 Strukturen, Octanol) ermittelten Minimumstrukturen der Komplexe NMNA@*meso*-**91f** und NMNA@*rac*-**91f** dargestellt. Nach diesen Rechnungen sollten vor allem die Protonen H<sub>c</sub> und H<sub>d</sub> die größten Sättigungsverschiebungen zeigen.



**Abbildung 2.144:** Die in einer Monte-Carlo-Konformerens-Suche (MacroModel 6.5, Amber\*, 5000 Strukturen, Octanol) ermittelten Minimumstrukturen der Komplexe **NMNA@*meso*-91f** und **NMNA@opt.akt-91f**. Frontansichten. Für die Komplexe von *rac*-**91f** wurde nur die Struktur des gezeigten Enantiomers berechnet. Da NMNA ein achirales Molekül ist, sind die Komplexe von *rac*-**91f** auch enantiomer zueinander

Zusammenfassend kann man schlussfolgern, dass mit der Einführung von Elektronendonord-Substituenten die Stabilität der Komplexe, die mit elektronenärmeren Substraten gebildet werden, deutlich zunimmt. Offensichtlich spielen die elektrostatischen Wechselwirkungen auch in polaren solvophoben Lösungsmittel, ähnlich wie in Chloroform, eine bedeutende Rolle für die Komplexstabilität.

## 2.3 Chinonklammern und strukturverwandte Chinone

Chinonklammern **6g** und **9g** werden durch Oxidation aus den entsprechenden Hydrochinonklammern **6c** und **9c** erhalten.

Diese beiden Klammern bestehen formal aus drei isolierten  $\pi$ -Systemen, aus einer zentralen *p*-Benzochinon-Einheit und zwei aromatischen Seitenwänden. Resultierend aus dem chromophoren Chinonteil hätte man erwartet, diese Chinonklammern als gelbe Feststoffe zu erhalten. Dennoch erweist sich die Naphthalin-Chinonklammer **6g** als orange-rot und die Anthracen-Chinonklammer **9g** als dunkelblau, während die entsprechenden Hydrochinon-Klammern erwartungsgemäß farblos sind.

Von großem Interesse ist daher die Synthese einer Chinonklammer mit Benzo-[*k*]-fluoranthen-Seitenwänden, **19g**. Hier interessiert vor allem die Farbe dieses Chinons. In Abbildung 2.145 werden die Strukturen der Chinonklammern **6g**, **9g** und **19g** gezeigt.

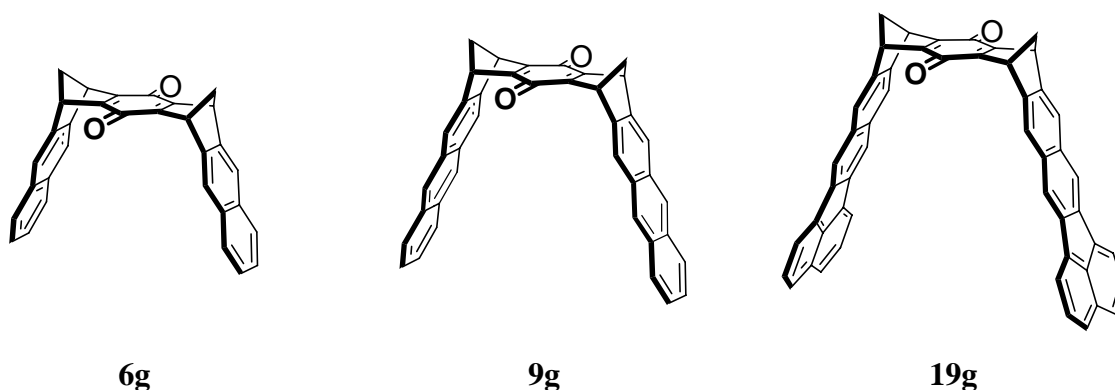


Abbildung 2.145: Struktur der Chinonklammern **6g**, **9g** und **19g**.

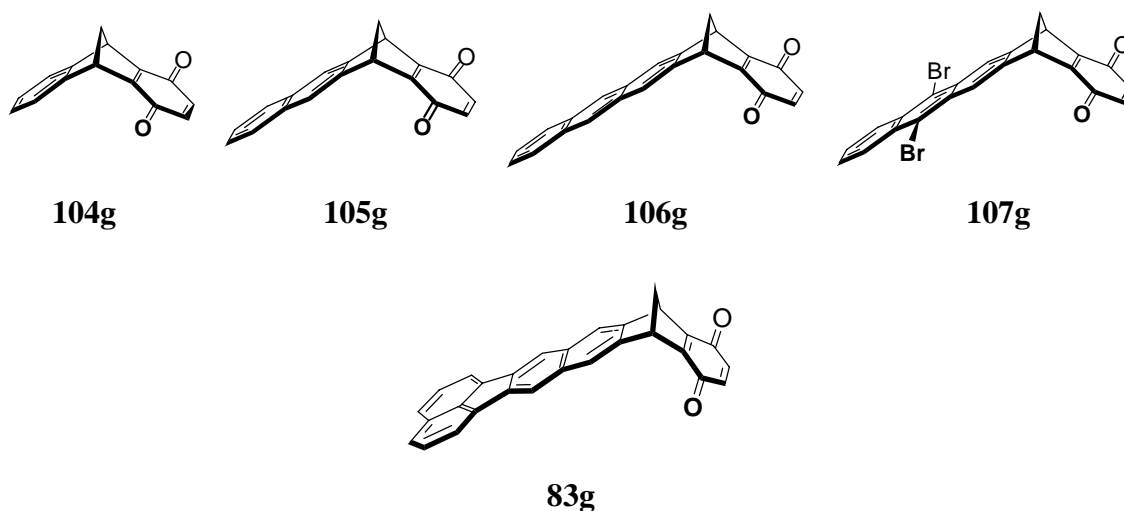


Abbildung 2.146: Strukturen der Chinone **104g**, **105g**, **106g**, **107g** und **83g**.

Um die Gründe für die ungewöhnliche Farbigkeit der Chinon-Klammern **6g** und **9g** herauszufinden, wurden von Kahlert die Chinone **104g** bis **107g** synthetisiert,<sup>[86]</sup> die nur eine Aren-Seitenwand besitzen. In dieser Arbeit wurde das Chinon **83g** mit einer Benzo-[*k*]-fluoranthen-Seitenwand hergestellt und die UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften von **19g** und **83g** mit denen der anderen Chinone verglichen.

### 2.3.1 Retrosynthesen

Das Chinon **83g** mit nur einer Benzo-[*k*]-fluoranthen-Seitenwand sollte nach der in Abbildung 2.147 gezeigten retrosynthetischen Analyse in drei Stufen aus dem schon bekannten Diacetoxybenzonorbornadien **108**<sup>[190, 191]</sup> und dem in dieser Arbeit schon hergestellten 8,9-Bis(dibrommethyl)fluoranthen **35** zugänglich sein.

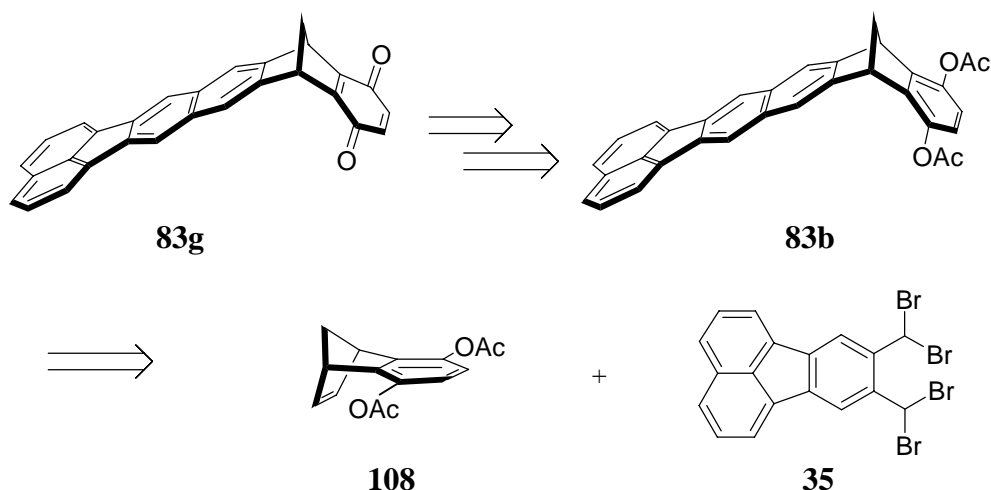


Abbildung 2.147: Retrosyntheseschema von **83g**.

### 2.3.2 Synthese der Chinon-Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammer **19g** und des strukturverwandten Chinons **83g**

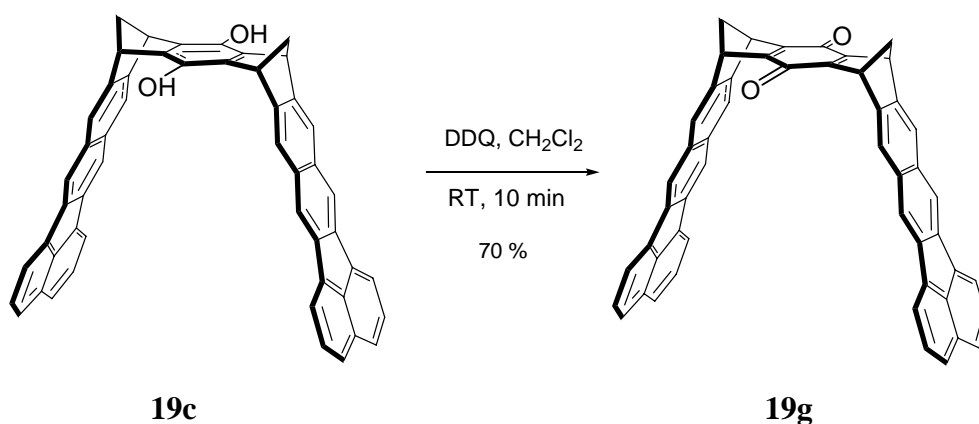


Abbildung 2.148: Synthese der Chinonklammer **19g**.

Die Hydrochinonklammer **19c** lässt sich in einer Stufe durch Oxidation mit 2,3-Dicyan-5,6-dichlor-*p*-benzochinon (DDQ) in die Chinonklammer **19g** überführen. Die Reaktionsbedingungen werden in Abbildung 2.148 angegeben. Die gewünschte Chinonklammer wird mit einer Ausbeute von 70 % als dunkelrot-violetter Feststoff erhalten. Der Syntheseweg, der zum Chinon **83g** führt, ist in Abbildung 2.149 dargestellt. In Gegenwart von Essigsäureanhydrid und unter Verwendung von DMAP als Katalysator wird das Diels-Alder-Addukt **38** aus 1,3-Cyclopentadien und *p*-Benzochinon zum Diacetoxybenzonorbornadien **108** umgesetzt. In einer Diels-Alder-Reaktion des *o*-

Chinodimethans **50**, das aus der Verbindung **35** durch Bromeliminierung *in situ* generiert wird, mit **108** als Dienophil bildet sich das Addukt **109b**, das unter den Reaktionsbedingungen instabil ist und zwei Moläquivalente Bromwasserstoff eliminiert. Aus dieser Eintopf-Reaktion erhält man die "halbe Klammer" **83b** mit einer Benzo-[*k*]-fluoranthren-Seitenwand in 38 %iger Ausbeute. Nachfolgend werden die Acetat-Gruppen zu dem Hydrochinon **83c** in 90 %iger Ausbeute hydrolysiert. Schließlich ist durch Oxidation von **83c** mit DDQ das Chinon **83g** mit einer Ausbeute von 98 % zugänglich.

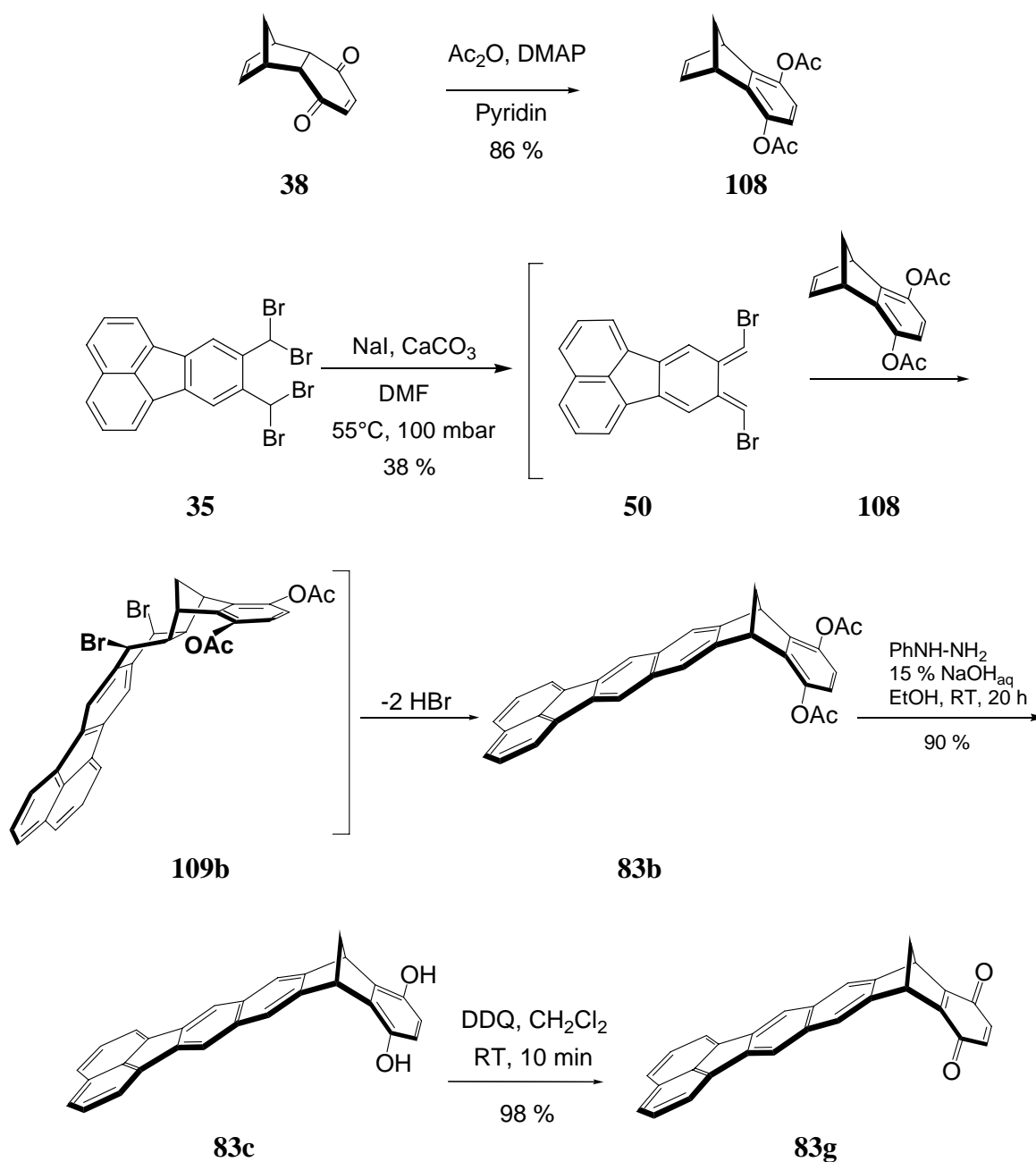


Abbildung 2.149: Synthese des Chinons **83g**.

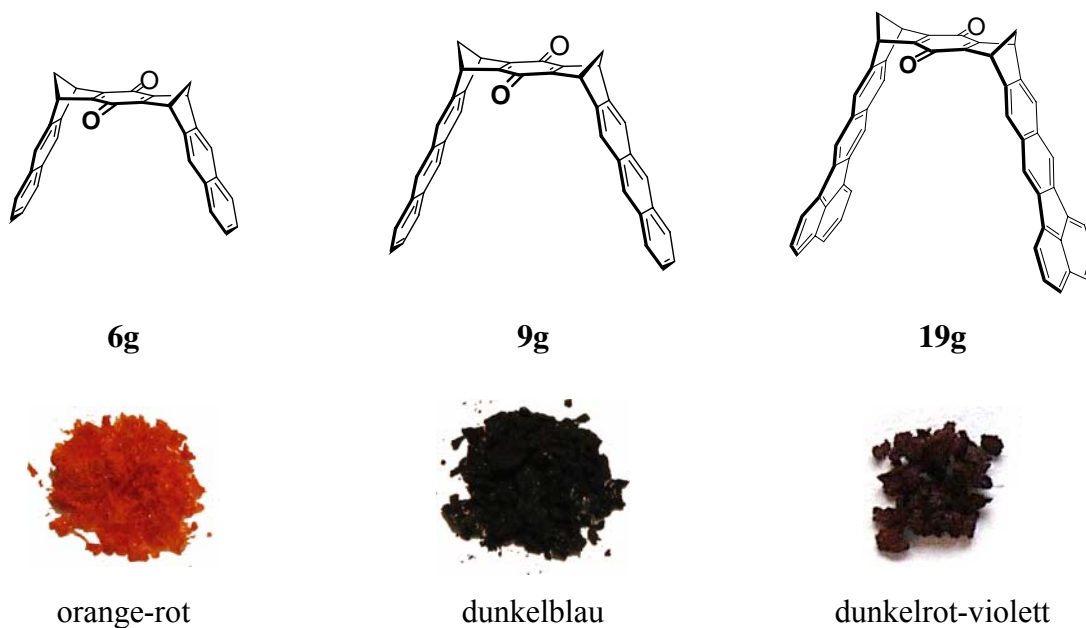


Während **83b** und **83c** gelb gefärbt sind, zeigt das Chinon **83g** eine intensive rosarote Färbung. Fotos der Chinone, die die Farbigkeit dieser Verbindungen zeigen, sind in Kapitel 2.3.3 zu sehen.

### 2.3.3 UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften der Chinon-Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammer und eines strukturverwandten Chinons

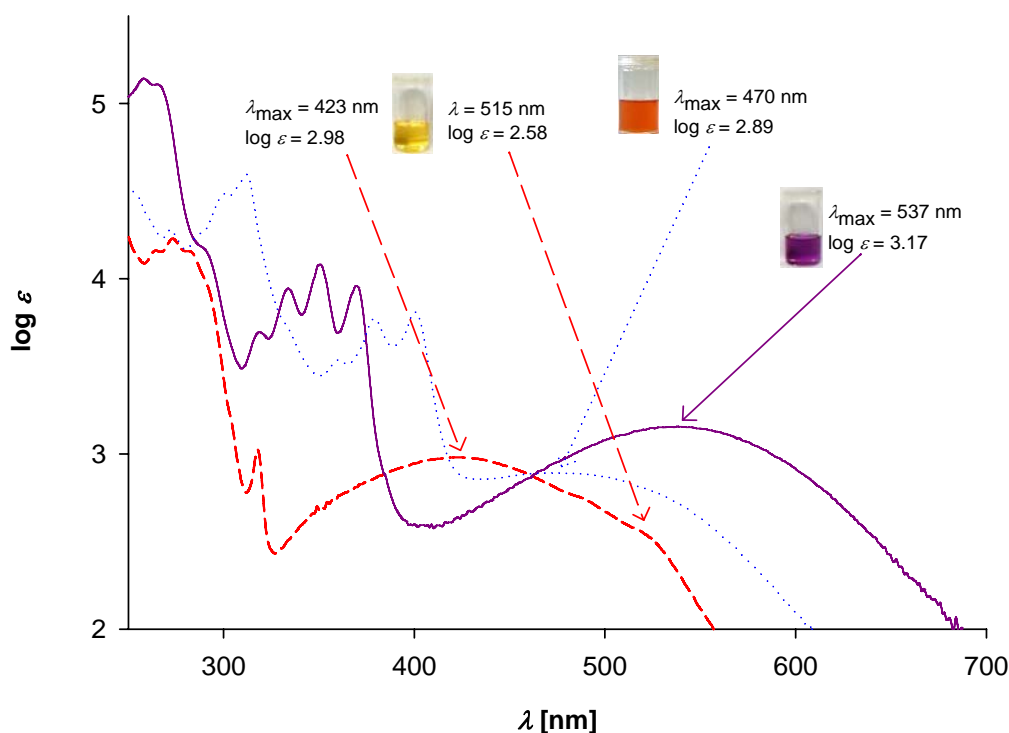
Die Chinonklammern **6g**, **9g** und **19g** werden als Feststoffe mit für Chinone ungewöhnlichen Farben erhalten. Die Ursache dieser Färbung findet man in den UV/Vis-Spektren. Diese zeigen zusätzlich zu den für aromatische Verbindungen typischen  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $p$ -Banden, je eine weitere, breite Bande im sichtbaren Bereich des Spektrums (Abbildung 2.150).

Im UV/Vis-Spektrum der Naphthalin-Klammer **6g** zeigt diese Bande ein Maximum bei 423 nm ( $\log \varepsilon = 2.98$ ) und eine Schulter bei 515 nm ( $\log \varepsilon = 2.58$ ). Im Fall der Anthracen-Klammer **9g** ist die entsprechende Bande strukturlos und bathochrom verschoben ( $\lambda_{\max} = 537$  nm,  $\log \varepsilon = 3.17$ ). Schließlich bezüglich der Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammer **19g** ist die entsprechende Bande bathochrom zur Naphthalin-Klammer aber hypsochrom zur Anthracen-Klammer verschoben ( $\lambda_{\max} = 470$  nm,  $\log \varepsilon = 2.89$ ). In Abbildung 2.151 werden die erwähnten UV/Vis-Spektren der Klammern gezeigt.



**Abbildung 2.150:** Strukturformeln und Farben der Feststoffe von **6g**, **9g** und **19g**.

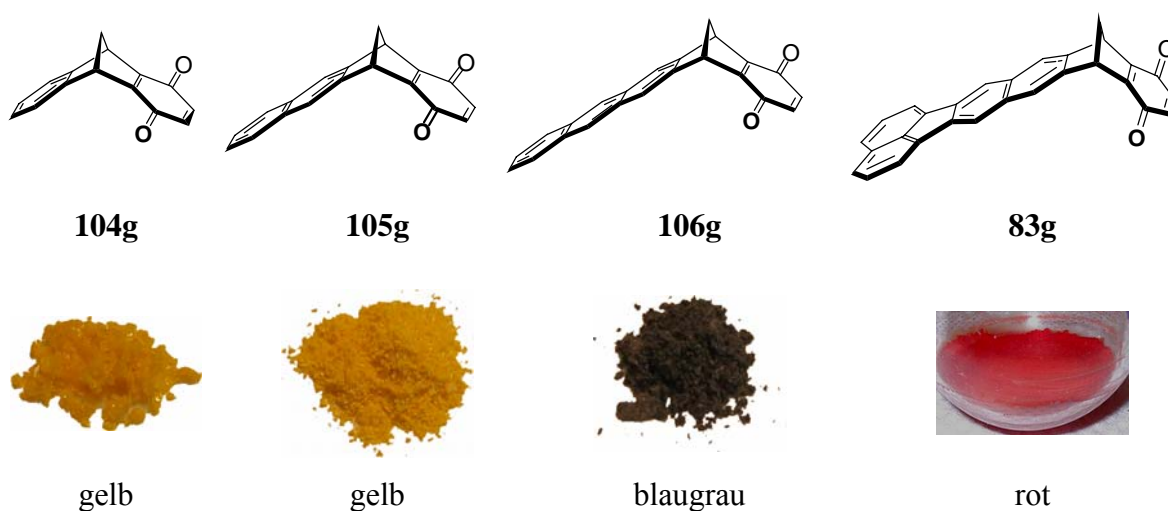
In diesen Systemen sind die jeweiligen Aren-Systeme über eine Norbornadien-Einheit mit der Chinon-Einheit verknüpft und somit mit ihr nicht konjugiert. Die Lage und die hohe Intensität der langwelligen Absorptionsbanden von **6g**, **9g** und **19g** ist für solche nicht konjugierte Chinone ungewöhnlich. Es stellt sich hier die Frage: Resultiert die Farbigkeit dieser Klammern aus hyperkonjugativen Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Seitenwänden und dem zentralen Chinonsystem oder sind hier die Wechselwirkungen zwischen den beiden  $\pi$ -Seitenwänden und dem Chinon über den Raum hinweg dafür verantwortlich. Ob und wenn ja, wie weit die Wechselwirkung der beiden Aren-Seitenwände durch den Raum zur Farbigkeit dieser Klammern beiträgt, sollte sich mit Hilfe der Modellchinone **104g**, **105g**, **106g** und **83g** mit jeweils nur einer Aren-Seitenwand beantworten lassen.



**Abbildung 2.151:** UV/Vis-Spektren der Naphthalinchinonklammer **6g** (gestrichelte Linie), der Anthracenchinonklammer **9g** (durchgezogene Linie) und der Benzo-[k]-fluoranthen-Chinonklammer **19g** (gepunktete Linie) in  $\text{CHCl}_3$ .

Die von Kahlert<sup>[86]</sup> synthetisierten methylen-überbrückten Dihydroacendione **104g-106g** zeigen in ihren jeweiligen UV/Vis-Spektren den gleichen Trend bezüglich der Bandenlage, wie die UV/Vis-Spektren der Chinonklammern **6g** und **9g**. Mit zunehmender Anzahl der Ringe im aromatischen System wird nämlich die Bande im sichtbaren Bereich jeweils

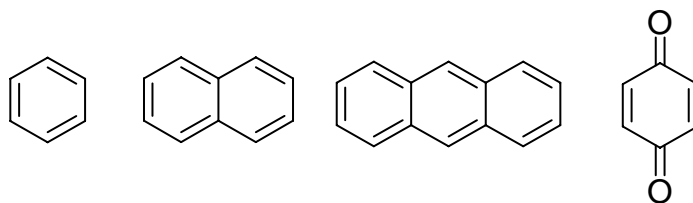
bathochrom verschoben. Die langwelligste Absorptionsbande des neu synthetisierten Benzo-*[k]*-fluoranthenchinons **83g** ist gegenüber der des Naphthalinchinons bathochrom und gegenüber der des Anthracenchinons **9g** hypsochrom verschoben (Abbildung 2.154). Die Strukturen und Bilder der jeweiligen Farben dieser Chinone werden in Abbildung 2.152 gezeigt.



**Abbildung 2.152:** Strukturformeln und Farben der Feststoffe von **104g**, **105g**, **106g** und **83g**.

Sowohl die Chinonklammern **6g** und **9g**, als auch die methylen-überbrückten Dihydroacendione **104g-106g** zeigen mit zunehmender Anzahl der Benzolringe im jeweiligen aromatischen System eine bathochrome Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande im UV/Vis-Spektrum. Somit kann ausgeschlossen werden, dass die Farbe der Chinonklammern Folge von "through-space"-Wechselwirkungen ist.

Für Naphthalin- und Anthracensysteme konnte, mit der Hilfe quantenchemischer Rechnungen,<sup>[192, 193]</sup> der Mechanismus dieser bathochromen Verschiebung von Prof. Dr. Georg Jansen geklärt werden.



**Abbildung 2.153:** Modellverbindungen, die für die quantenchemischen Rechnungen verwendet wurden.

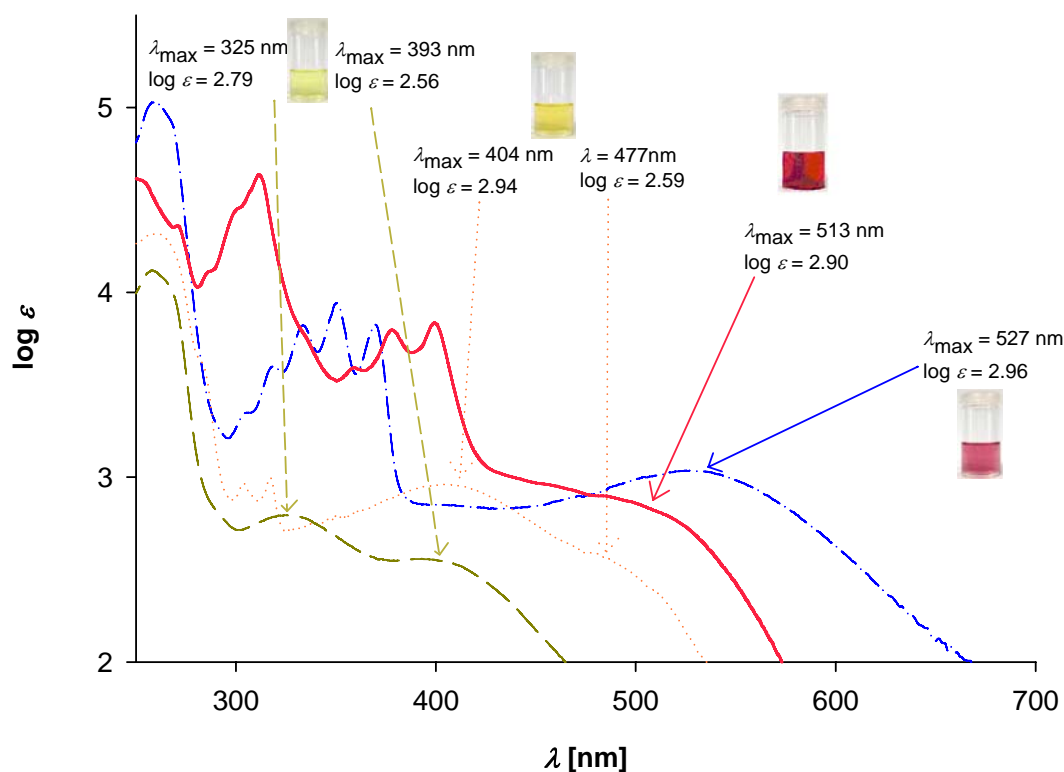
Um die Rechenzeit nicht zu sehr zu verlängern, wurden die Rechnungen an, im Vergleich zu Klammern, viel kleineren Systemen durchgeführt, nämlich **104g**, **105g** und **106g**, sowie an den in Abbildung 2.153 gezeigten Strukturen.

Für die Chinone **104g-106g** beruht die mit zunehmender Anzahl der Ringe im aromatischen System auftretende bathochrome Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande diesen Rechnungen nach auf einer zunehmenden Konfigurationswechselwirkung zwischen  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungen der chinoiden Komponente und  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungen mit intramolekularem CT-Charakter. Für die angeregten Zustände lässt sich diese Konfigurationswechselwirkung als “through-bond“-Homokonjugation deuten. Solche homokonjugative Wechselwirkungen wurden bereits von Iwamura und Makino für ähnliche Systeme wie das Triptycen-Chinhydron postuliert.<sup>[194]</sup>

Die Untersuchungen mit den Halbkammern **104g-106g** zeigen, dass die Elektronenspektren in allen Fällen aus den elektronischen Wechselwirkungen des aromatischen  $\pi$ -Systems mit dem Chinon-Chromophor über das Norbornadiensystem hinweg resultieren und in den Klammern **6g**, **9g** und **19g** eine mögliche Wechselwirkung der beiden aromatischen  $\pi$ -Seitenwände über den Raum hinweg keine nennenswerte Bedeutung besitzt.

Von den aromatischen Systemen der Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammern wurden bisher keine quantenmechanischen Rechnungen durchgeführt. Trotzdem können anhand der gemessenen UV/Vis-Spektren einige qualitative Schlüsse gezogen werden.

Aus den von Kahlert *et al.* durchgeführten Experimenten lässt sich folgern, dass mit zunehmender Anzahl der Ringe in dem linear anellierten, aromatischen System eine bathochrome Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande auftritt. Demnach wäre für weiter ausgedehnte aromatische Systeme eine zusätzliche bathochrome Verschiebung zu erwarten. Im Gegensatz dazu ist die entsprechende Bande im Falle des Benzo-[*k*]-fluoranthen-Systems gegenüber der des Anthracensystems hypsochrom verschoben, was sowohl für die Chinonklammer **19g** als auch für das Chinon **83g** gilt (Abbildung 2.151 und Abbildung 2.154).



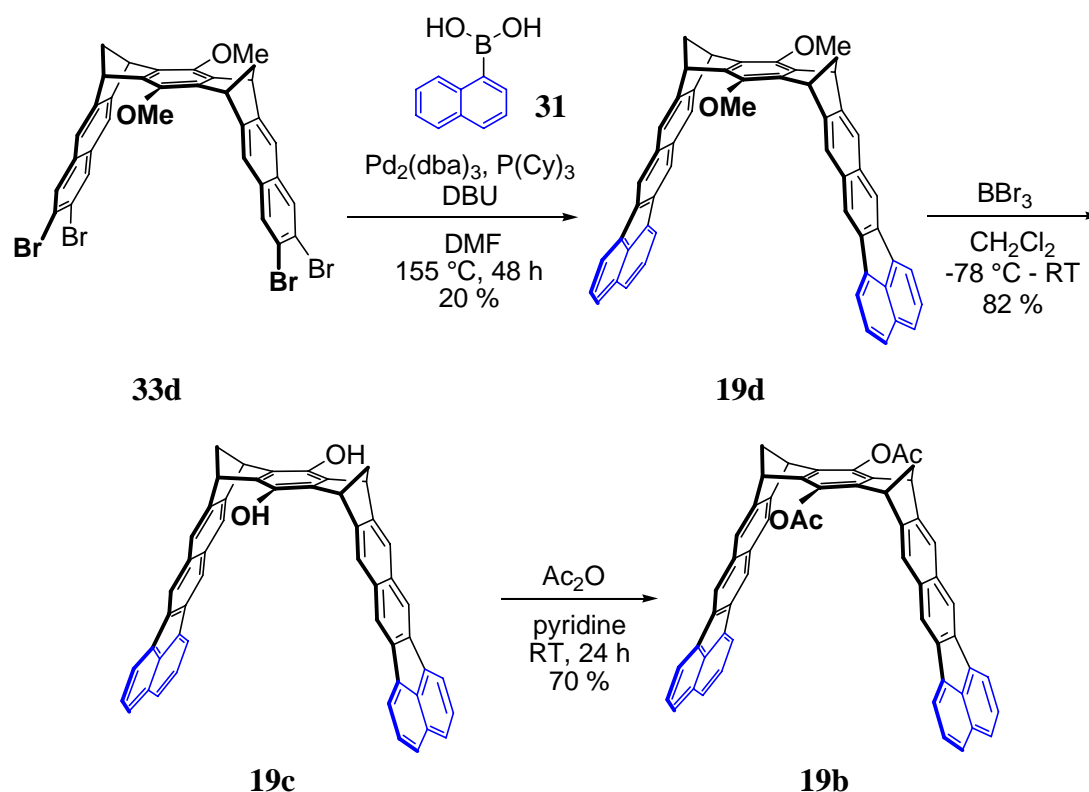
**Abbildung 2.154:** UV/Vis-Spektren von Chinon **104g** (gestrichelte Linie), von Chinon **105g** (gepunktete Linie), von dem Benzo-[*k*]-fluoranthenchinon-Derivat **83g** (durchgezogene Linie) und von Chinon **106g** (gestrichelte/gepunktete Linie) in  $\text{CHCl}_3$ .

Die Annahme, dass die Konfigurationswechselwirkung zwischen  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungen der chinoiden Komponente und  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungen mit intramolekularem CT-Charakter mit der Größe des aromatischen Systems zunimmt, stimmt allem Anschein nach nur für die linear-anellierten Aromaten und nicht für nicht-linear-anellierte aromatische Systeme, zu denen das Benzo-[*k*]-fluoranthen-Chromophor gehört. Allerdings, ausgehend von Naphthalin zu Benzo-[*k*]-fluoranthen, scheint gemäß der bathochromen Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande die oben genannte Konfigurationswechselwirkung zuzunehmen. Zusammenfassend kann man sagen, dass nicht nur die Größe, sondern auch die Struktur des aromatischen Systems als wichtiger Faktor zu berücksichtigen ist, um die Farben der Chinone zu erklären und gegebenenfalls die Farbe noch nicht synthetisierter Chinone vorherzusagen.

### 3 Zusammenfassung und Ausblick

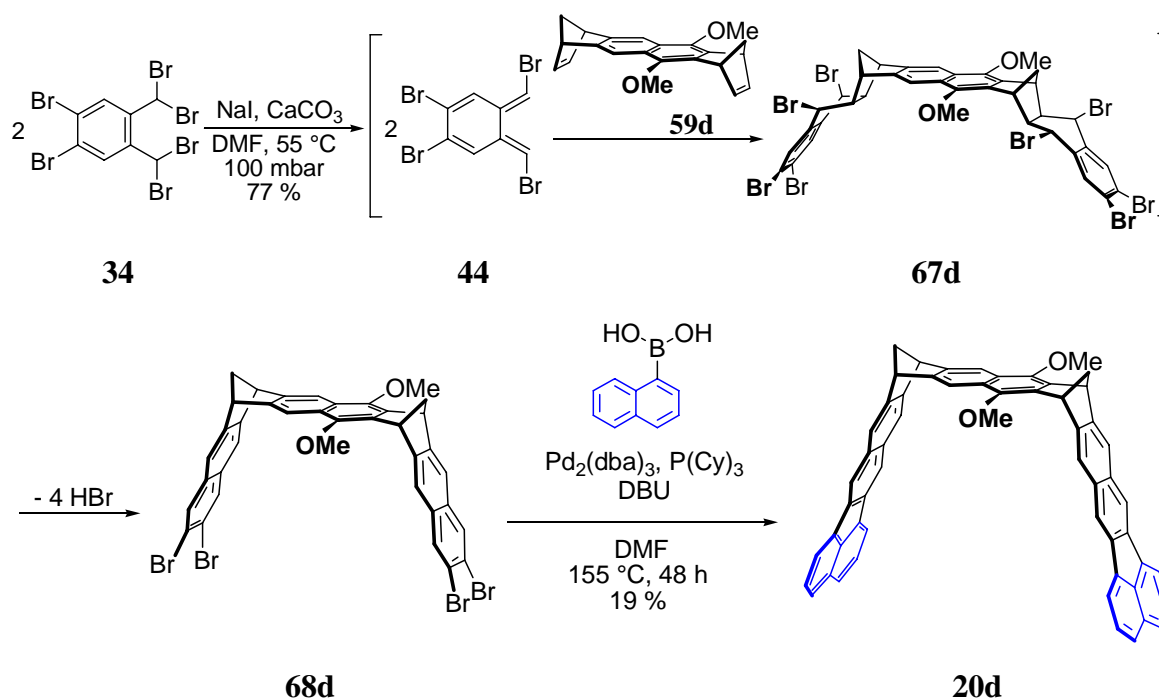
#### 3.1 Molekulare Klammern mit ausgedehnten Benzo-[*k*]-fluoranthen-Seitenwänden

Die neuartigen molekularen Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammern **19b**, **19c** und **19d** konnten über eine Palladium-katalysierte Suzuki- und Heck-Kupplung, ausgehend von der bekannten terminal tetrabrom-substituierten molekularen Klammer mit Benzol-"Spacer"-Einheit **33d** synthetisiert werden.<sup>[110]</sup>



**Abbildung 3.1:** Synthese der Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammern **19b-d** über die Suzuki- und Heck-Kupplung.

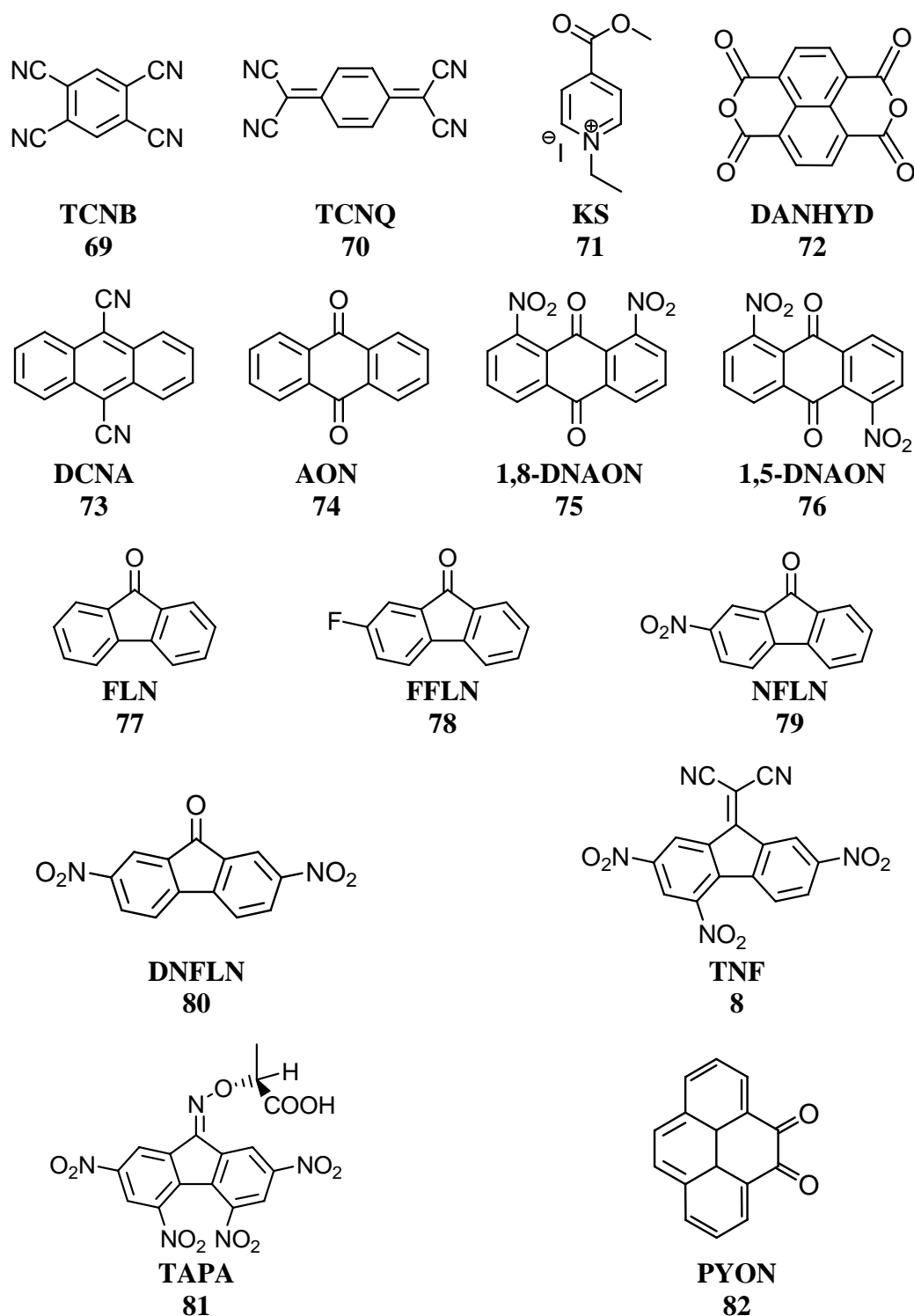
Nach der gleichen Synthesemethode und ausgehend von der bekannten terminal tetrabrom-substituierten molekularen Klammer mit Naphthalin-"Spacer"-Einheit **68d** konnte die Klammer **20d** erhalten werden.



**Abbildung 3.2:** Synthese der molekularen Klammer **20d** über die Suzuki- und Heck-Kupplung.

Zur Bestimmung der Rezeptoreigenschaften der molekularen Klammern mit ausgedehnten Benzo-[*k*]-fluoranthren-Seitenwänden **19b**, **19d**, und **20d** wurde ihr Assoziationsverhalten gegenüber neutralen und kationischen aromatischen, sowie chinoiden Substraten untersucht. Die größere Kavität und die ausgedehnten Seitenwände der Klammern des Typs **19** ermöglichten weiterhin die Untersuchung weiterer Substrate, die aufgrund ihrer Größe entweder als potentielle Gastmoleküle für die Naphthalin- und Anthracen-Klammern des Typs **6** und **9** nicht in Betracht gekommen waren oder keine Komplexbildung festgestellt werden konnte. Die Einführung der Nitro- und Cyanogruppen als Elektronenakzeptor-Substituenten bewirkt einen stetigen Anstieg der positiv geladenen elektrostatischen Potentialoberflächen dieser Moleküle, die komplementär zu den negativ geladenen elektrostatischen Potentialoberflächen in der Klammerkavität sind. Es stellte sich besonders die Frage, ob bei den großen van-der-Waals-Kontaktflächen von Wirt- und Gastmolekülen die komplementären elektrostatischen Wirt- und Gast-Potentialoberflächen für die Komplexstabilität eine große Rolle spielen, ähnlich wie es für die Komplexbildung von kleineren Wirt- und Gastmolekülen beobachtet wurde.

Die Assoziationskonstanten wurden hauptsächlich mittels <sup>1</sup>H-NMR-Titrations bestimmt. Im Falle besonders stabiler Komplexe stellte sich die Fluoreszenz-Titration als geeignete, alternative Methode heraus. Mittels fest-flüssig Extraktion konnten die Substrate analysiert werden, die in dem verwendeten Lösungsmittel nicht ausreichend löslich waren.



**Abbildung 3.3:** Strukturen der in dieser Arbeit auf ihr Potential als Gastmoleküle für die Klammern **19b**, **19d**, **58b** und **20d** untersuchte Moleküle.

Tabelle 3.1 zeigt die Assoziationskonstanten  $K_a$  der Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammern **19b** und **19d** im Vergleich zu denen der Naphthalin-Klammern **6b** und **6d** und der Anthracen-Klammern **9b** und **9d**.



**Tabelle 3.1:** Vergleich der Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $M^{-1}$ ] der Benzo- $[k]$ -fluoranthen-Klammern **19b** und **19d** mit denen der entsprechenden Anthracen-Klammern **9b** und **9d** und Naphthalin-Klammern **6b** und **6d** in  $CDCl_3$  bei 25 °C.<sup>[84, 86]</sup>

Substrat	Rezeptor <b>19b</b>	Rezeptor <b>19d</b>
	$K_a$	$K_a$
TCNB ( <b>69</b> )	998	436 ( $R_2S$ ) 157 ( $RS$ )
TCNQ ( <b>70</b> )	584	229 ( $R_2S$ ) 117 ( $RS$ )
KS ( <b>71</b> )	475	50
TNF ( <b>8</b> )	>21500 $4.4 \cdot 10^5$ <sup>b)</sup>	6944
Substrat	Rezeptor <b>9b</b>	Rezeptor <b>9d</b>
	$K_a$	$K_a$
TCNB ( <b>69</b> )	690	220
TCNQ ( <b>70</b> )	130	40
KS ( <b>71</b> )	360	90
TNF ( <b>8</b> )	570	270
Substrat	Rezeptor <b>6b</b>	Rezeptor <b>6d</b>
	$K_a$ <sup>a)</sup>	$K_a$ <sup>a)</sup>
TCNB ( <b>69</b> )	140	< 10
TCNQ ( <b>70</b> )	30	k. K.
KS ( <b>71</b> )	140	k. K.
TNF ( <b>8</b> )	-	-

<sup>a)</sup> gemessen bei 21 °C, <sup>b)</sup> ermittelt durch Fluoreszenz-Titration, - = bisher nicht untersucht, k. K. = keine Komplexbildung nachweisbar.

Die Stabilität der Komplexe zwischen der Diacetatklammer mit Benzo- $[k]$ -fluoranthen-Seitenwänden **19b** und sterisch weniger anspruchsvollen Substraten erhöht sich gegenüber der Diacetatklammern mit Naphthalin- und Anthracen-Seitenwänden **6b** und **9b**. Das stimmt sowohl für neutrale als auch für kationische aromatische Substrate. Werden sterisch

anspruchsvollere Substrate wie TNF **8** untersucht, dann wird im Vergleich zu den kleineren Gästen eine deutlichere Zunahme der Komplexstabilität festgestellt. Der Komplex **8@19b** erwies sich als zu stabil, um mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Titration untersucht werden zu können. Die Assoziationskonstante wurde alternativ durch eine Fluoreszenz-Titration bestimmt und dadurch eine Konstante von  $4.4 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$  ermittelt. Dieses System wurde unabhängig von uns auch von Prof. Dr. Paola Ceroni an der Universität von Bologna (Italien) im Rahmen einer Kooperation untersucht. Mittels Fluoreszenztitration wurde eine Assoziationskonstante von  $K_a = 2.8 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$  erhalten. Zusätzlich wurde in Bologna die Zunahme der dem Komplex TNF@**19b** zugeordnete CT-Absorption bei 600 nm in Abhängigkeit von zugesetztem TNF untersucht. Diese Methode lieferte eine Assoziationskonstante von  $K_a = 3.9 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ . Die in Bologna erhaltenen  $K_a$ -Werte stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen der verwendeten Methoden mit dem in Essen mittels Fluoreszenztitration ermittelten Wert gut überein ( $K_a = 2.8$  bzw.  $3.9 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$  gegenüber  $K_a = 4.4 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ ).

**Tabelle 3.2:** Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $\text{M}^{-1}$ ], komplex-induzierte  $^1\text{H}$ -NMR-Sättigungsverschiebungen der Substratprotonen  $\Delta\delta_{\text{max}}$  [ppm] und Gibbs-Assoziationsenthalpien  $\Delta G$  [kcal/mol] der Rezeptor-Substrat-Komplexe der Benzo-[k]-fluoranthren-Klammer **19d** in  $\text{CDCl}_3$  bei 25 °C.

Substrat	Rezeptor	
	<b>19b</b> (R = OAc)	<b>19d</b> (R = OMe)
	$K_a$ [ $\text{M}^{-1}$ ]	
DANHYD ( <b>72</b> )	35400 <sup>a)</sup> 65250 <sup>b)</sup>	12000 <sup>a)</sup>
DCNA ( <b>73</b> )	74	32
AON ( <b>74</b> )	44	k. K.
1,8-DNAON ( <b>75</b> )	4673 <sup>a)</sup>	2347 <sup>a)</sup>
1,5-DNAON ( <b>76</b> )	5024 <sup>a)</sup>	2706 <sup>a)</sup>
FLN ( <b>77</b> )	k. K.	k. K.
NFLN ( <b>79</b> )	48	9
DNFLN ( <b>80</b> )	376	26
(+)-TAPA ( <b>81</b> )	199	203

<sup>a)</sup> ermittelt durch fest-flüssig Extraktion; <sup>b)</sup> ermittelt durch Fluoreszenz-Titration.

Tabelle 3.2 zeigt die Assoziationskonstanten  $K_a$  der Rezeptor-Substrat-Komplexe zwischen den Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammern **19b** und **19d** und polycyclischen aromatischen Gastmolekülen. Aus diesen Ergebnissen kann man schlussfolgern, dass sich bei einer gleichen aromatischen Kontaktfläche, aber einem zunehmenden elektropositiven Charakter der Substrate, die Stabilität der Komplexe erhöht. Das spricht dafür, dass bei diesen großen Systemen nicht nur die Dispersionswechselwirkungen, sondern auch die elektrostatischen Kräfte eine wichtige Rolle spielen. Die Struktur des Komplexes **69@2·19d** konnte durch Kristallstrukturanalyse bestätigt werden. Für alle anderen Komplexe wurden die Strukturen aus den  $^1\text{H}$ -Sättigungsverschiebungen ( $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Werte) und aus den Monte-Carlo-Konformerensuchen abgeleitet. Durch den Vergleich der ermittelten  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Werte mit denen anderer Komplexe, deren Kristallstrukturen bekannt sind, konnten wichtige Schlüsse bezüglich der Komplexstrukturen gezogen werden.

Der Wirt-Gast-(1:1)-Komplex der Klammer **20d** mit zentraler Naphthalin-"Spacer"-Einheit und Benzo-[*k*]-fluoranthren-Seitenwänden mit dem Gastmolekül KS **71** ist weniger stabil als die entsprechenden Komplexe der Naphthalin, Naphthalin- und Naphthalin, Anthracen-Klammern **7b** und **10d**. ( $K_a = 555 \text{ M}^{-1}$  für **71@7b**,  $K_a = 200 \text{ M}^{-1}$  für **71@10d**,  $K_a = 15 \text{ M}^{-1}$  für **71@20d**) Die Klammerkavitäten scheinen zu groß für die Bildung eines stabilen (1:1)-Komplexes zu sein. Um attraktive Wechselwirkungen mit Substraten in (1:1)-Komplexen eingehen zu können, die eine parallele Orientierung zu den Klammer-Aren-Seitenwänden einnehmen, muss die Klammer entweder sehr stark deformiert werden oder der Gast sich parallel zur "Spacer"-Einheit orientieren. Das erste ist sicherlich energetisch ungünstig und könnte durch die entstehenden  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen nicht kompensiert werden. Das zweite ist durch die abschirmenden Methoxy-Gruppen in **20d** und **10d** ebenfalls thermodynamisch ungünstig. Im Fall von TCNB **69**, in dem die Größe des Gastes eine (2:1)-Komplekstöchiometrie zulässt, wird für die Klammer mit Benzo-[*k*]-fluoranthren-Seitenwänden **20d**, ähnlich wie bei der mit Anthracen-Seitenwänden **10d**, eine gemischte Komplextöchiometrie gefunden ( $K_g = 57600 \text{ M}^{-2}$  für **69@10d** und **69@2·10d**;  $K_g = 59300 \text{ M}^{-2}$  für **69@20d** und **69@2·20d**). Es zeigt sich somit keine so drastische Stabilitätsabnahme, möglicherweise weil die Verzerrung der Klammer-Struktur nicht nötig ist.

Die molekularen Klammern mit ausgedehnten, konjugierten aromatischen Seitenwänden, die in dieser Arbeit vorgestellt wurden, zeigen in vielen Fällen einen Farbumschlag bei der Bildung von Wirt-Gast-Komplexen. Damit sind die neuen Systeme zum Aufbau von optochemischen Sensoren geeignet.

### 3.1.1 Molekulare Klammern mit einer Benzo-[*k*]-fluoranthren-Seitenwand und einer Naphthalin-Seitenwand

Der Syntheseversuch der Klammer **19b** auf dem in Abbildung 3.4 gezeigten

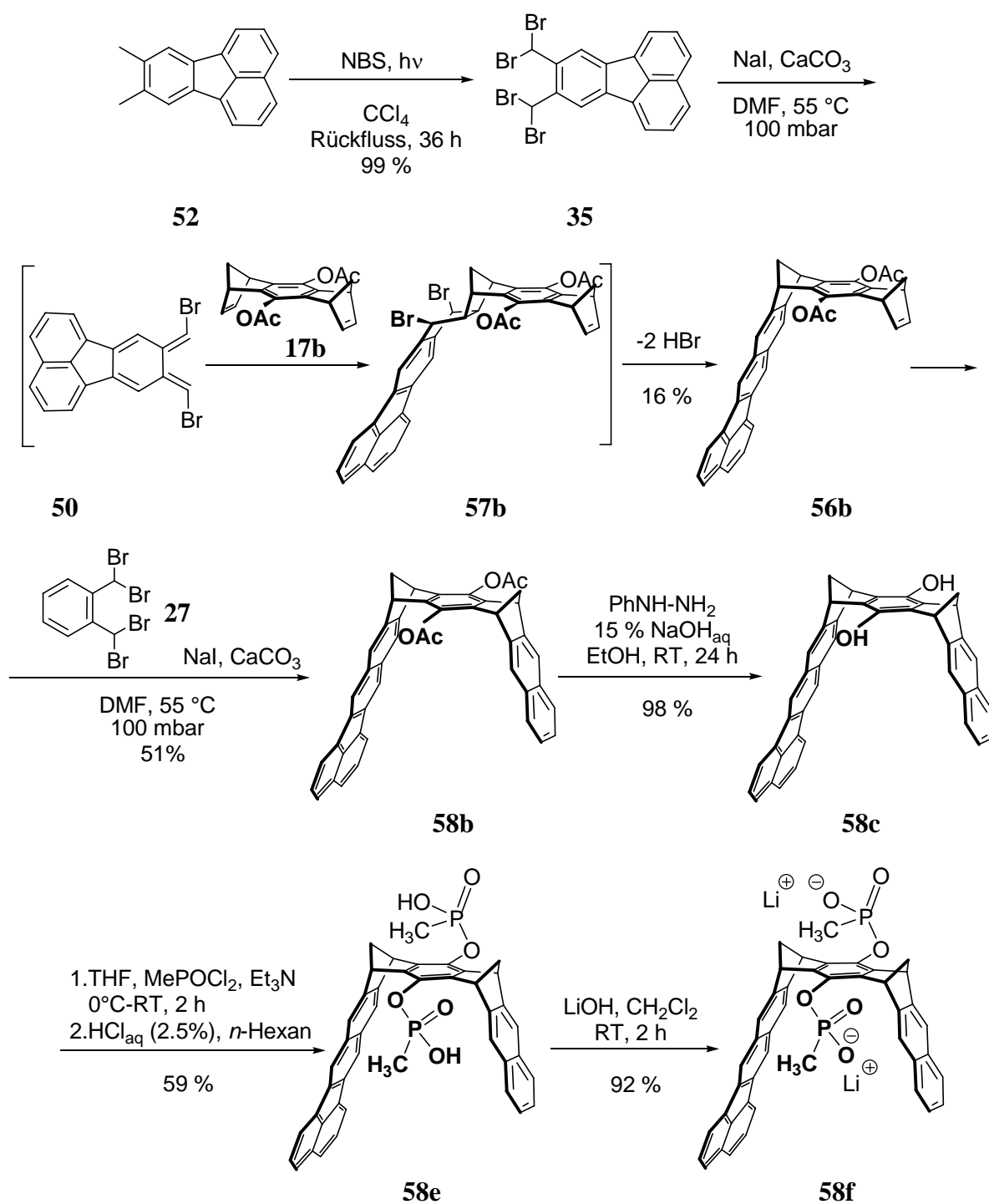


Abbildung 3.4: Synthese der molekularen Klammern **58b**, **58c**, **58e** und **58f**.

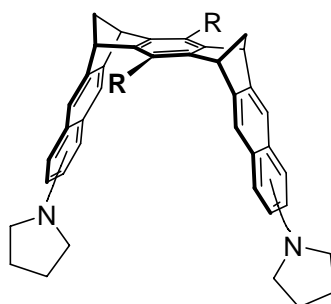
Alternativweg lieferte lediglich das Monoaddukt **56b**. Dieses konnte mit Tetrabrom-*o*-xylol **27** zur Klammer **58b** weiter umgesetzt werden, die über eine Benzo-[*k*]-fluoranthen- und eine Naphthalin-Seitenwand verfügt. Ausgehend von **58b** lieferte die basische Hydrolyse der Acetat-Gruppen die Hydrochinonklammer **58c**, aus der in zwei Stufen die wasserlösliche Phosphonat-Klammer **58f** hergestellt werden konnte.

Da die Naphthalin-Klammer **6f** kein Dimeres bildet und die Anthracen-Klammer eine sehr starke Eigenassoziation zeigt,  $K_{\text{dim}} = (1.60 \pm 0.20) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ , war es von großem Interesse zu untersuchen, ob die Ausdehnung nur einer Seitenwand in Klammer **58f** bereits zur Selbstassoziation in Wasser führt.<sup>[129]</sup>

Die Eigenassoziationskonstante  $K_{\text{dim}}$  der Klammer **58f** konnte durch temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Titrationsen bestimmt werden ( $K_{\text{dim}} = 9.62 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ ). Gleichzeitig wurden die Eigenassoziationsenthalpie ( $\Delta H = -15.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) und die Eigenassoziationsentropie ( $\Delta S = -23.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) erhalten. Das Dimer (**58f**)<sub>2</sub> ist somit um den Faktor 6 stabiler, als das entsprechende Dimer der Anthracen-Klammer (**9f**)<sub>2</sub>, was auf die größere Kontaktfläche in **58b** zurückzuführen ist. Das Ergebnis, dass die Eigenassoziation enthalpisch bedingt ist, weist auf einen erheblichen Beitrag des nicht klassischen hydrophoben Effekts hin, der sich bereits bei der Eigenassoziation anderer Klammern und Pinzetten als entscheidend erwiesen hat.<sup>[86, 129]</sup>

### 3.2 Molekulare Klammern mit elektronendonator-substituierten Naphthalin-Seitenwänden

Um herauszufinden, welchen Beitrag die elektrostatischen Wechselwirkungen zur Stabilität und Struktur der Wirt-Gast-Komplexe der dimethylen-überbrückten Klammern liefern, wurden molekulare Klammern mit Elektronendonator-Substituenten an den terminalen Benzolringen der Naphthalin-Seitenwände untersucht. In Abbildung 3.5 wird ein Enantiomeres der drei möglichen Stereoisomere gezeigt.



**b:** R = OAc; **c:** R = OH, **d:** R = OMe, **f:** R = O(CH<sub>3</sub>)PO<sub>2</sub><sup>-</sup>Li<sup>+</sup>

**Abbildung 3.5:** Molekulare Klammern mit Naphthalin-Seitenwänden und Elektronendonator-Substituenten.

Die neuartige, terminal dipyrrolidino-substituierte molekulare Klammer **91d** konnte über eine Palladium-katalysierte Aminierung ausgehend von der bekannten terminal Dibrom-substituierten molekularen Klammer mit Benzol-"Spacer"-Einheit **85d** synthetisiert werden.<sup>[183, 184]</sup> Etherspaltung mit Bortribromid lieferte die Hydrochinon-Klammer **91c**, die sowohl zum Lithiumsalz **91f**, als auch zur Diacetoxy-substituierten-Klammer **91b** weiter umgesetzt werden konnte (Abbildung 3.6).

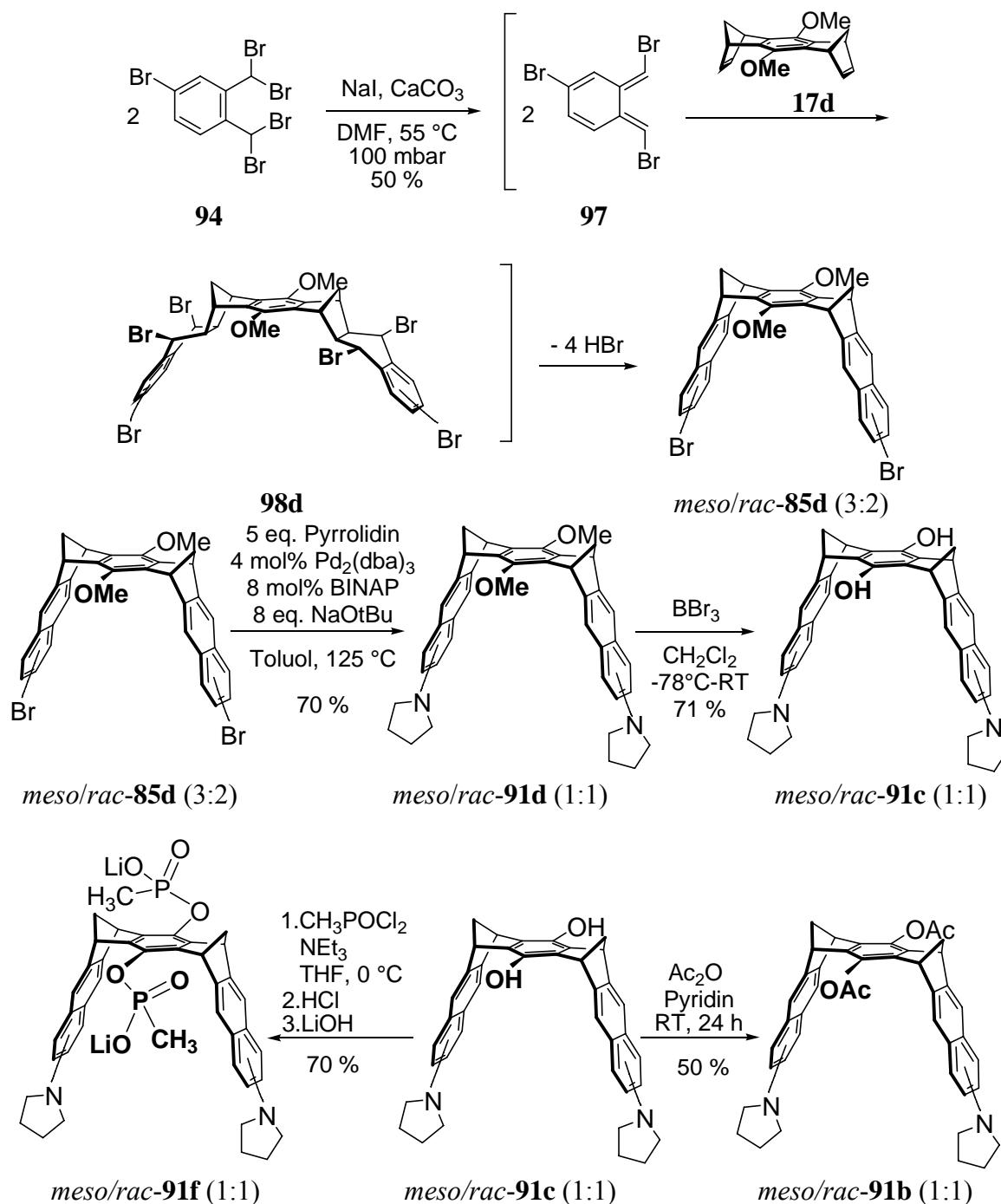


Abbildung 3.6: Synthese der terminal dipyrrolidino-substituierten Klammer **91b**, **91c**, **91d**, **91f**.

Zur Bestimmung der Rezeptoreigenschaften der molekularen Klammern **91b** und **91d** wurde ihr Assoziationsverhalten gegenüber einem neutralen und einem kationischen aromatischen Substrat untersucht, TCNB **69** bzw. KS **71**. Die Assoziationskonstanten wurden mittels <sup>1</sup>H-NMR-Titrations bestimmt. Tabelle 3.3 stellt die Assoziationskonstanten  $K_a$  der terminal dipyrrolidino-substituierten molekularen Klammern **91b** und **91d** im Vergleich zu denen der unsubstituierten Naphthalin-Klammern **6b** und **6d** und der terminal substituierten Naphthalin-Klammern **21b**-**24b** dar. Im Vergleich zu den anderen terminal substituierten Naphthalin-

Klammern **21b-24b** erwiesen sich die Komplexe der Klammer **91b** gegenüber TCNB **69** und KS **71** als deutlich stabiler. Die Ergebnisse der berechneten EPS ließen sich sehr gut mit den Bindungskonstanten  $K_a$  korrelieren und somit wurde die Annahme bestärkt, dass die elektrostatischen Wechselwirkungen ausschlaggebend für die Komplexbildung sind.

**Tabelle 3.3:** Vergleich der Assoziationskonstanten  $K_a$  [ $M^{-1}$ ] der Klammern **91b** und **91d** mit denen der Naphthalin-Klammern **6b**, **d** und **21b-24b** in  $CDCl_3$  bei 25 °C.<sup>[84, 103]</sup>

Substrat	Rezeptor	
	<b>91b</b> $K_a$	<b>91d</b> $K_a$
TCNB ( <b>69</b> )	776	214
KS ( <b>71</b> )	1379	117

Substrat	Rezeptor	
	<b>6b</b> $K_a^{a)}$	<b>6d</b> $K_a^{a)}$
TCNB ( <b>69</b> )	140	< 10
KS ( <b>71</b> )	140	k. K.

Substrat	Rezeptor			
	<b>21b</b> $K_a$	<b>22b</b> $K_a$	<b>23b</b> $K_a$	<b>24b</b> $K_a$
TCNB ( <b>69</b> )	45	36	k. K.	k. K.
KS ( <b>71</b> )	40	61	< 10	< 10

<sup>a)</sup> gemessen bei 21 °C, k. K.= keine Komplexbildung nachweisbar.

Alle Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Klammer **91f** in Wasser zur Selbstassoziation neigt. Allerdings konnte die Eigenassoziationskonstante nicht bestimmt werden, da bei höheren Temperaturen nicht die erwartete Abnahme der Linienbreite eintrat, sondern es möglicherweise zu einer Zersetzung der Klammer kam.

Die Rezeptoreigenschaften dieser Klammer **91f** gegenüber NMNA **103** konnten in Methanol mittels  $^1H$ -NMR-Verdünnungstitration untersucht werden. Der Komplex, den die elektronenreichere Klammer **91f** mit NMNA bildet, erwies sich als deutlich stabiler als der analoge Komplex, den die Klammer **6f** mit diesem Substrat bildet. Infolgedessen kann man schlussfolgern, dass mit der Einführung von Elektronendonoren-Substituenten die Stabilität der Komplexe, die mit elektronenärmeren Substraten gebildet werden, deutlich zunimmt. Dies ließ sich nicht nur in Chloroform, sondern auch in Methanol beweisen.



### 3.3 UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften der Chinon-Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammer und eines strukturverwandten Chinons

Die Chinon-Klammer **19g** konnte durch Oxidation der Hydrochinon-Klammer **19c** mit DDQ synthetisiert werden.

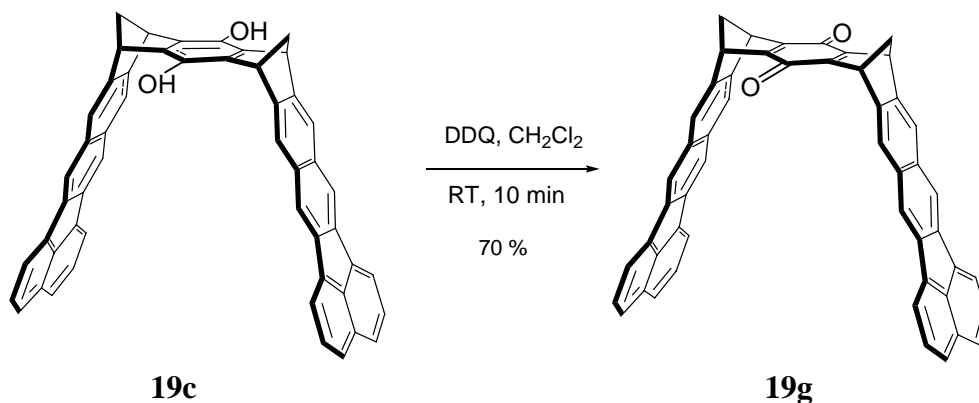


Abbildung 3.7: Synthese der Chinon-Klammer **19g**.

Außerdem wurde das Chinon **83g** mit einer Benzo-[*k*]-fluoranthen-Seitenwand hergestellt und seine UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften mit den von Kahlert synthetisierten Chinonen **104g** bis **107g** verglichen.

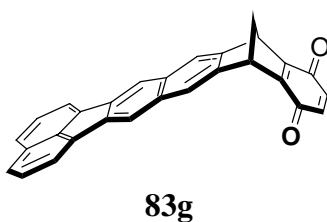
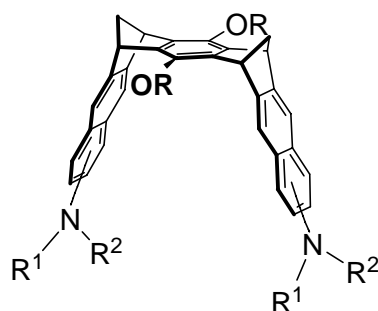


Abbildung 3.8: Struktur von **83g**.

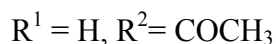
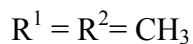
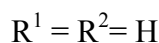
Die Annahme, dass die Konfigurationswechselwirkung zwischen  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungen der chinoiden Komponente und  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungen mit intramolekularem CT-Charakter mit der Größe des aromatischen Systems zunimmt,<sup>[86]</sup> stimmt den Ergebnissen nach nur für die linear-anellierten Aromaten und nicht für nicht-linear-anellierte aromatische Systeme, zu denen das Benzo-[*k*]-fluoranthen-Chromophor gehört.

### 3.4 Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte und hinsichtlich ihrer supramolekularen Eigenschaften untersuchte terminal dipyrrolidino-substituierte Klammer **91f** eignet sich zur molekularen Erkennung von *N*-Methylnicotinamidiodid **103** in Methanol ( $K_a = 8600 \text{ M}^{-1}$  für **103@91f** gegenüber  $K_a = 1700 \text{ M}^{-1}$  für **103@6f**). Allerdings konnten die Rezeptoreigenschaften dieser Klammer in Wasser nicht untersucht werden, da die erhaltenen experimentellen Ergebnisse auf eine Eigenassoziation der Klammer **91f** in diesem Lösungsmittel hindeuten, die vermutlich durch die zu großen unpolaren Substituenten hervorgerufen wird. In zukünftigen Arbeiten sollte daher die Synthese weiterer Klammern des Typs **110** mit kleineren Elektronendonoren-Substituenten durchgeführt werden, die keine Selbstassoziation aufweisen sollten. Damit wäre es möglich, die Rezeptoreigenschaften dieser Klammern gegenüber *N*-Methylnicotinamidiodid **103** in Wasser zu untersuchen. NMNA dient als Modell-Verbindung für biologisch relevante Moleküle, wie z. B.  $\text{NAD}^+$  und NADP.



**110**



**Abbildung 3.9:** Struktur von Klammern des Typs **110** mit Elektronendonoren-Substituenten.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeine experimentelle Methoden

Lösungsmittel:

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert. Bei Bedarf wurden die Lösungsmittel nach den üblichen, in der Literatur beschriebenen Methoden getrocknet.

Thermolysen:

Die zu 1/3 mit Lösung gefüllten Glasampullen wurden nach folgender Prozedur von Sauerstoff befreit: Die gefüllte Glasampulle wurde zunächst nach Kühlung auf -78 °C in einer Isopropanol/Trockeneis-Kältemischung im Ölpumpenvakuum evakuiert. Dann wurde der Zugang zur Vakuumpumpe abgesperrt, die Kühlung entfernt und die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde die Ampulle mit Argon beschickt, der Zugang verschlossen und der Vorgang erneut durchgeführt. Zuletzt wurde die gekühlte, evakuierte Ampulle abgeschmolzen.

Chromatographie:

Die analytische Dünnschichtchromatographie (DC) wurde mit Hilfe von DC-Platten Polygram SIL G/UV<sub>254</sub> der Firma Macherey und Nagel durchgeführt. Die Detektion erfolgte durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm oder durch Anfärben in einer Iod-Kammer. Für die präparative Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (Korngröße 0.0063-0.2 mm) der Firma Fluka als stationäres Phasenmaterial verwendet.

Schmelzpunkte:

Die Schmelzpunkte wurden unter Verwendung eines Mikroskop-Heiztisches (Reichert Thermovar) bestimmt und unkorrigiert angegeben.

## 4.2 Allgemeine analytische und spektroskopische Methoden

### NMR-Spektroskopie:

Für selbständige NMR-Messungen stand sowohl ein Varian Gemini XL 200 als auch ein Bruker DRX 300 zur Verfügung. Die ein- und zweidimensionalen NMR-Experimente zur Charakterisierung der neu synthetisierten Verbindungen wurden an einem Bruker DRX 500 von Herrn Dipl.-Ing. Heinz Bandmann durchgeführt. Die Strukturaufklärung erfolgte durch die Aufnahme eindimensionaler Spektren ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , DEPT) und durch Anwendung von  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY- und  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-2D-Experimenten. Die chemischen Verschiebungen wurden in  $\delta$ -Werten relativ zu Tetramethylsilan ( $\delta = 0$  ppm) angegeben. Als Referenzsignal diente bei  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der undeuterierte Anteil des jeweils verwendeten Lösungsmittels und bei  $^{13}\text{C}$ -Spektren das Signal des Lösungsmittels. Signalmultiplizitäten wurden wie folgt gekennzeichnet:

(s) Singulett, (d) Dublett, (t) Triplett, (q) Quadruplett, (m) Multiplett, (dd) Dublett von Dubletts, (dt) Dublett von Triplets, (dq) Dublett von Quadrupletts, (dm) Dublett von Multipletts. Breite Signale wurden mit der Abkürzung br gekennzeichnet. Die Stereochemie unterscheidbarer  $^1\text{H}$ -Kerne an einem Kohlenstoffatom wurde durch die Buchstaben i (innen) und a (außen) gekennzeichnet.

### IR-Spektren:

Die Anfertigung von IR-Spektren erfolgte unter Verwendung eines Bio-Rad FTS 135 Spektrometers. Die Spektren wurden in diffuser Reflexion auf KBr-Presslingen aufgenommen.

### UV/Vis-Spektren:

Die Anfertigung der UV/Vis-Spektren erfolgte entweder unter Verwendung eines Dioden-Array-Spektrometers Tidas FG/Cosytex/RS 422 der Firma J&M oder eines Cary 300 Bio Spektrometers der Firma Varian. Die Lösungen wurden in einer Quarzküvette der Schichtdicke 1 cm vermessen.

### Fluoreszenz-Spektren:

Die Anfertigung der Fluoreszenz-Spektren erfolgte unter Verwendung eines Spektrofluorimeters Fluoroscans FL 3095 der Firma J&M und eines Jasco FP-6500. Beim

letzteren erfolgte die Temperierung der Proben mit einem dazugehörigen Pelletier-Element. Die Lösungen wurden in einer Quarzküvette der Schichtdicke 1 cm vermessen.

#### Massenspektren:

Die Massenspektren mit Elektronenstoßionisation (Direkteinlass, 70 eV) in niedriger (MS) und hoher Auflösung (HR-MS) wurden von Herrn Dipl.-Ing. Werner Karow unter Verwendung eines VG ProSpec 3000 Massenspektrometers (Fision Instruments) angefertigt. Die Massenspektren mit Elektrospray-Ionisation (ESI) wurden ebenfalls von Herrn Dipl.-Ing. Werner Karow unter Verwendung eines Bruker BioTOF II-Massenspektrometers angefertigt.

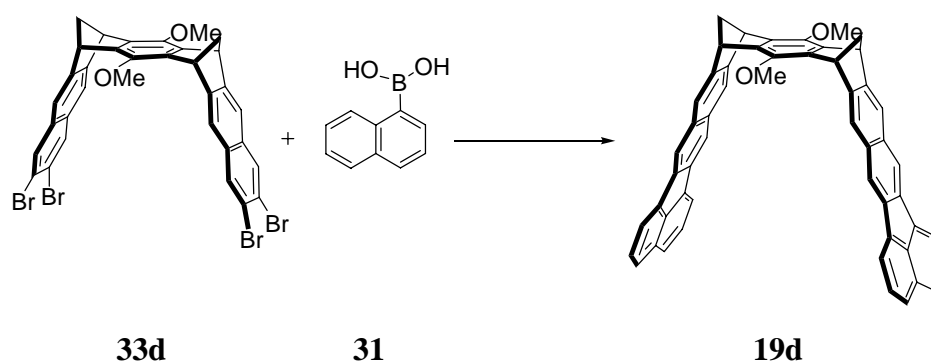
#### Kristallstrukturanalysen:

Die Kristallstrukturanalysen wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. Roland Boese an der Universität Duisburg-Essen, Standort Essen, von Herrn Dipl.-Ing. Dieter Bläser ermittelt. Die verwendeten Diffraktometer sowie experimentelle Details sind zusammen mit den Kristalldaten in Kapitel 4.5 angegeben.

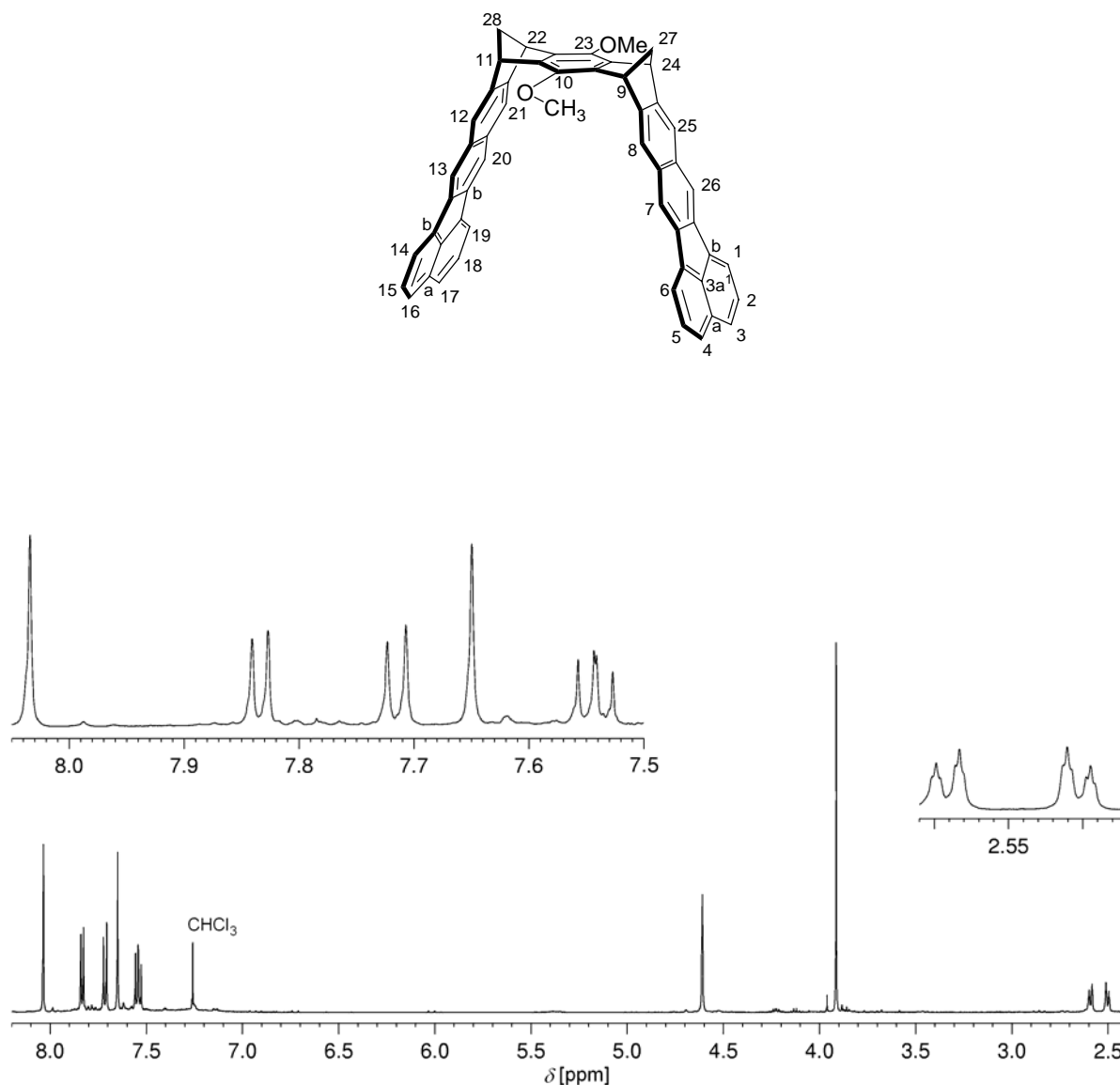
## 4.3 Synthesen

### 4.3.1 Synthese der Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammern mit zentraler Benzol- "Spacer"-Einheit **19**

Synthese der Dimethoxy-Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammer (**19d**)



Eine entgaste, mit Argon gesättigte Lösung von 0.87 g (1.11 mmol) **33d**, 0.5 g (5.81 mmol) 1-Naphthalinboronsäure **31**, 0.33 g  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.37 mmol), 0.55 g  $\text{P}(\text{Cy})_3$  (1.95 mmol) und 2.5 mL DBU in 33 mL DMF wird in einem verschlossenem Schlenkkolben bei 155 °C erhitzt. Nach 48 h wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verdünnt und dreimal mit 50 mL 5%igen HCl, 50 mL  $\text{NaHCO}_3$  (gesätt.) und 50 mL dest. Wasser gewaschen. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer zurückbleibende Öl wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Elutionsmittel Cyclohexan/Ethylacetat 3:1) in seine Komponenten aufgetrennt. Die dritte Fraktion, die das Produkt enthält, wird vom Lösemittel befreit und man erhält 150 mg (0.21 mmol) von **19d** als gelben Feststoff, Zersetzung > 240 °C. Die Ausbeute beträgt 19 %.



**19d:**  $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$ [ppm] = 2.49 (br dt, 2H,  $^2J(\text{H-27i}, \text{H-27a}) = 7.15$  Hz, H-27a, H-28a), 2.59 (br dt, 2H, H-27i, H-28i), 3.91 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 4.61 (br t, 4H, H-9, H-11, H-22, H-24), 7.54 (dd, 4H,  $^3J(\text{H-1}, \text{H-2}) = 7$  Hz,  $^3J(\text{H-2}, \text{H-3}) = 8.05$  Hz, H-2, H-5, H-15, H-18), 7.65 (s, 4H, H-8, H-12, H-21, H-25), 7.72 (d, 4H, H-3, H-4, H-16, H-17), 7.83 (d, 4H, H-1, H-6, H-14, H-19), 8.03 (s, 4H, H-7, H-13, H-20, H-26).

**19d:**  $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta$ [ppm] = 47.84 (C-9, C-11, C-22, C-24), 61.56 ( $-\text{OCH}_3$ ), 64.53 (C-27, C-28), 119.01 (C-1, C-6, C-14, C-19), 120.26 (C-7, C-13, C-20, C-26), 120.56 (C-8, C-12, C-21, C-25), 126.01 (C-3, C-4, C-16, C-17), 128.13 (C-2, C-5, C-15, C-18), 130.44 (C-3a, C-16a), 132.23 (C-7a, C-12a, C-20a, C-25a), 134.80 (C-3c, C-16c), 137.14 (C-

6a, C-13b, C-19a, C-26b), 137.37 (C-6b, C-13a, C-19b, C-26a), 139.85 (C-9a, C-10a, C-22a, C-23a), 145.67 (C-10, C-23), 147.83 (C-8a, C-11a, C-21a, C-24a).

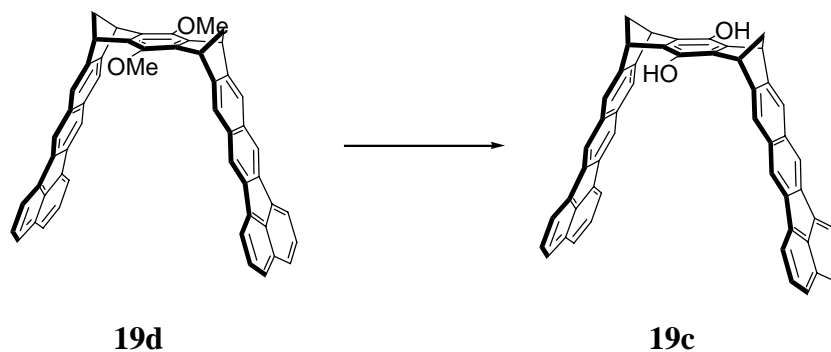
**19d**:IR (KBr):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$  = 3044 (C-H), 2992 (C-H), 2960 (C-H), 2926 (C-H), 2852 (C-H), 1477 (C=C), 1287 (C-O).

**19d**:UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 246 (4.77), 312 (4.75), 362 (3.87), 382 (4.07), 405 (4.09).

**19d**:MS (70 eV)  $m/z$  (%) = 714 (100) [ $\text{M}^+$ ], 699 (25) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ].

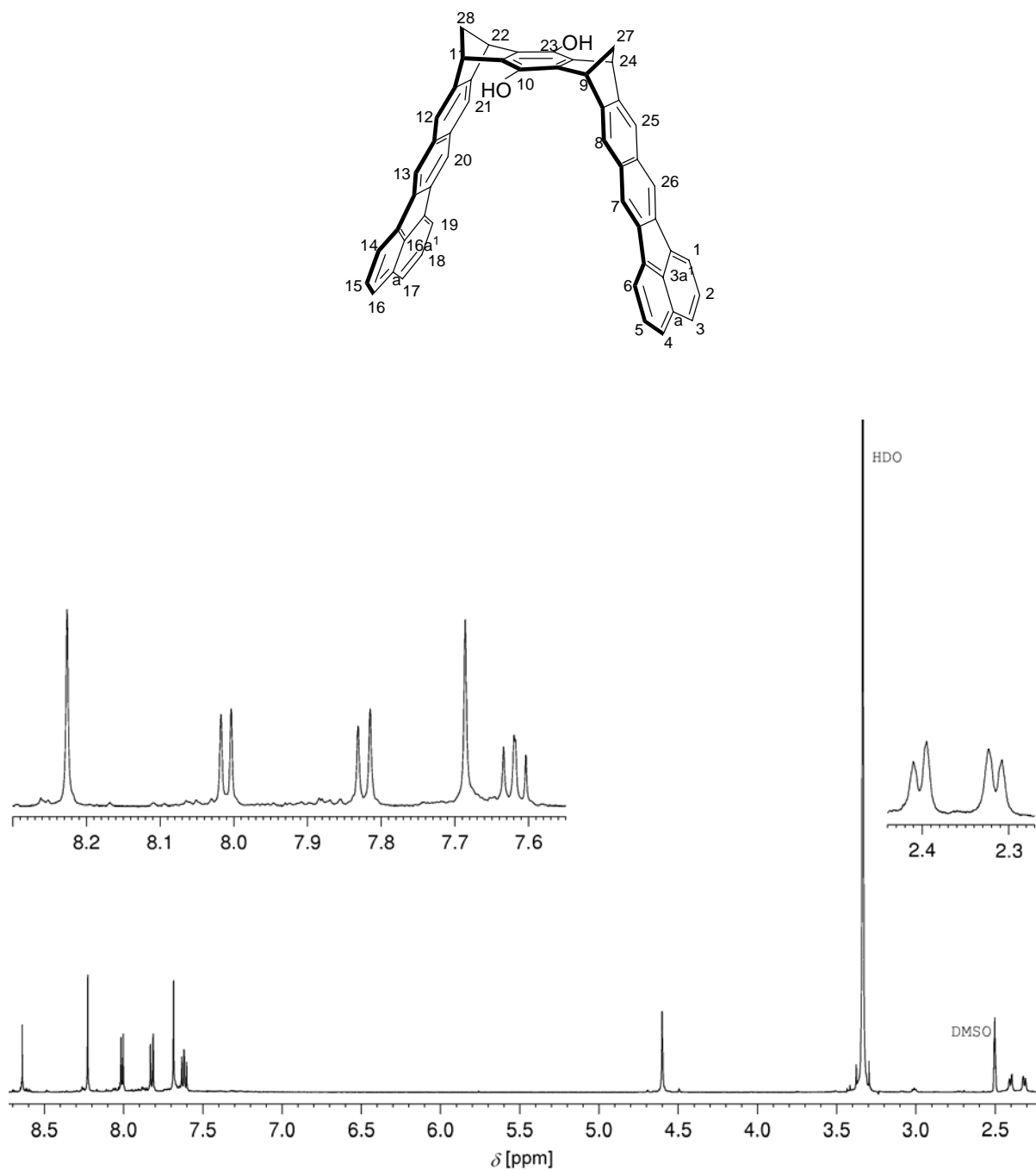
**19d**:HR-MS (70 eV) = 714.2604 gefunden; 714.2559 berechnet für  $\text{C}_{54}\text{H}_{34}\text{O}_2$ .

Synthese der Hydrochinon-Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammer (**19c**)



Eine auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 198 mg (0.28 mmol) **19d** in 25 mL trockenem Dichlormethan wird mit 700  $\mu\text{L}$   $\text{BBR}_3$  versetzt, wobei sich die Lösung grün färbt. Die Reaktionsmischung lässt man langsam im Dewar auftauen. Nach einer Reaktionszeit von 24 h wird die Reaktionsmischung mit Eiswasser gekühlt, das überschussige  $\text{BBR}_3$  durch vorsichtige Zugabe von 5 mL Methanol zersetzt und die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das rot-braune erhaltene Rohprodukt wird in Methanol suspendiert, abfiltriert und mit 1 mL Acetonitril gespült. Man erhält 159 mg (0.23 mmol) **19c** als braun-orangefarbener Feststoff, Smp.  $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ . Die Ausbeute beträgt 84 %.





**19c:**  $^1\text{H}$ -NMR( $\text{DMSO}-d_6$ , 500 MHz):  $\delta$  [ppm] = 2.32 (br dt, 2H,  $^2J(\text{H-27i}, \text{H-27a}) = 8.40$  Hz, H-27a, H-28a), 2.40 (br dt, 2H, H-27i, H-28i), 4.60 (br t, 4H, H-9, H-11, H-22, H-24), 7.62 (dd, 4H,  $^3J(\text{H-1}, \text{H-2}) = 6.90$  Hz,  $^3J(\text{H-2}, \text{H-3}) = 8.15$  Hz, H-2, H-5, H-15, H-18), 7.69 (s, 4H, H-8, H-12, H-21, H-25), 7.82 (d, 4H, H-3, H-4, H-16, H-17), 8.00 (d, 4H, H-1, H-6, H-14, H-19), 8.23 (s, 4H, H-7, H-13, H-20, H-26), 8.64 (2, 2H, -OH).

**19c:**  $^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{DMSO}-d_6$ , 125.7 MHz):  $\delta$  [ppm] = 46.44 (C-9, C-11, C-22, C-24), 64.20 (C-27, C-28), 119.45 (C-1, C-6, C-14, C-19), 120.04 (C-8, C-12, C-21, C-25), 120.37 (C-7, C-13,

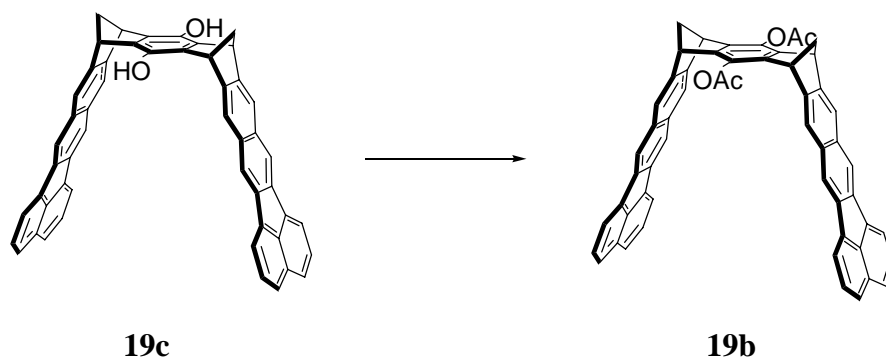
C-20, C-26), 125.94 (C-3, C-4, C-16, C-17), 128.30 (C-2, C-5, C-15, C-18), 129.85 (C-3a, C-16a), 131.48 (C-7a, C-12a, C-20a, C-25a), 133.65 (C-3a<sup>1</sup>, C-16a<sup>1</sup>), 133.92 (C-9a, C-10a, C-22a, C-23a), 136.14 (C-6b, C-13a, C-19b, C-26a), 136.31 (C-6a, C-13b, C-19a, C-26b), 139.14 (C-10, C-23), 148.24 (C-8a, C-11a, C-21a, C-24a).

**19c:**IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3338 (O-H), 3042 (C-H), 2991 (C-H), 2936 (C-H), 2862 (C-H), 1485 (C=C), 1277 (C-O).

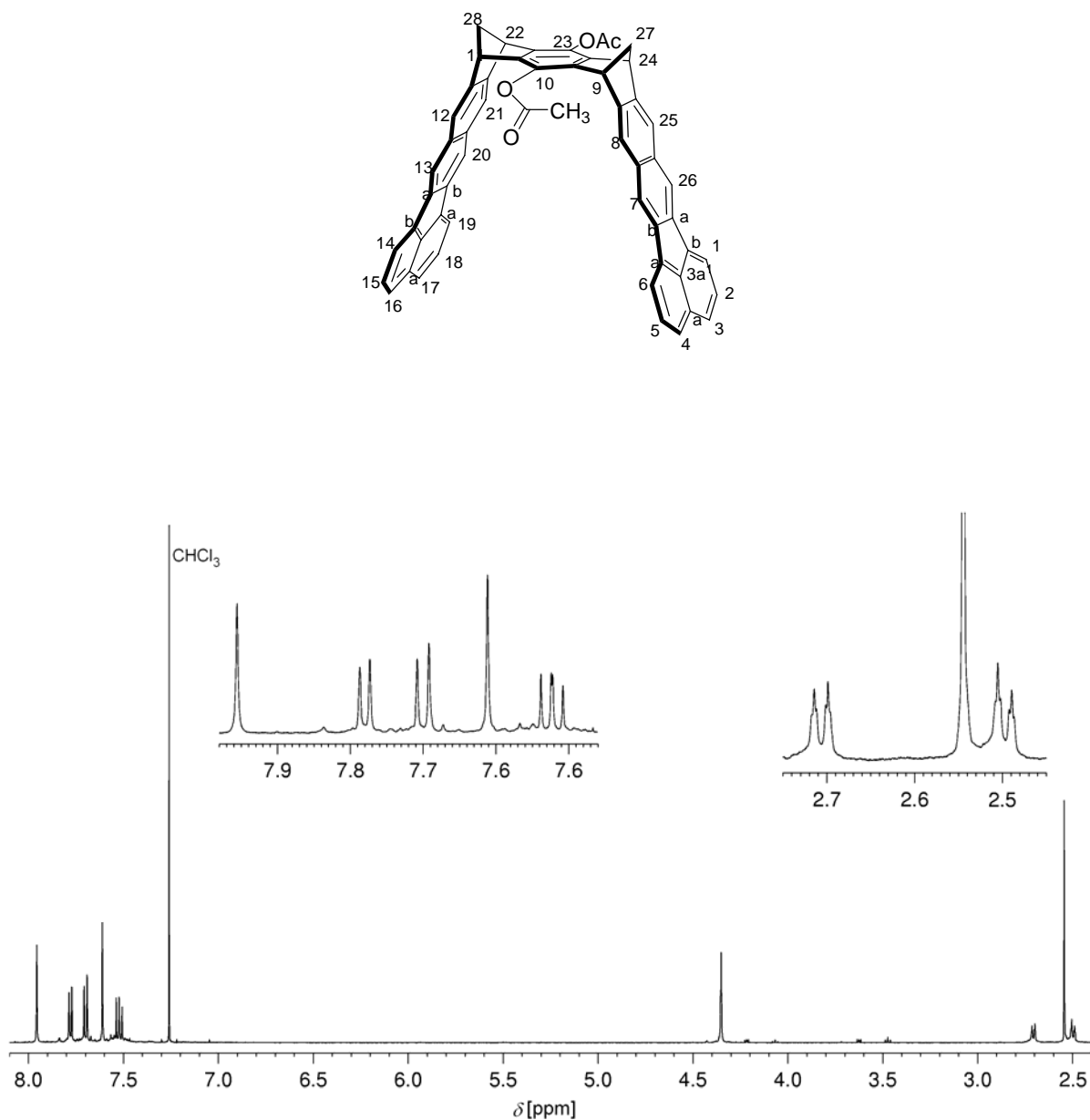
**19c:**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 252 (4.74), 309 (4.80), 362 (4.02), 382 (4.22), 405 (4.27).

**19c:**MS (70 eV): m/z (%) = 686 (45) [M<sup>+</sup>].

**19c:**HR-MS (ESI, positiver Ionenmodus): m/z = 709.2083 gefunden; 709.2138 berechnet für C<sub>52</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>Na.

Synthese der Diacetoxy-Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammer (**19b**)

120 mg (0.17 mmol) des Hydrochinons **19c** werden unter Argon in 23 mL trockenem Pyridin gelöst und mit 1.9 mL (20.09 mmol) frisch destilliertem Essigsäureanhydrid versetzt. Die schwach rot gefärbte Lösung wird für 24 h gerührt und anschließend auf 100 mL Eiswasser gegossen. Der Niederschlag wird über eine G3-Fritte filtriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und nachfolgend im Exsikkator über  $P_2O_5$  getrocknet. Säulenchromatographie an Kieselgel (Elutionsmittel Cyclohexan/Ethylacetat 3:1) liefert 107 mg (0.139 mmol) des Diesters **19b** als gelben Feststoff, Smp.  $>300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Ausbeute beträgt 82 %.



**19b:**  $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$ [ppm] = 2.51 (br dt, 2H,  $^2J(\text{H-27i}, \text{H-27a}) = 7.95$  Hz, H-27i, H-28i), 2.56 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.72 (br dt, 2H, H-27a, H-28a), 4.36 (br t, 4H, H-9, H-11, H-22, H-24), 7.52 (dd, 4H,  $^3J(\text{H-1}, \text{H-2}) = 6.90$  Hz,  $^3J(\text{H-2}, \text{H-3}) = 8.10$  Hz, H-2, H-5, H-15, H-18), 7.61 (s, 4H, H-8, H-12, H-21, H-25), 7.70 (d, 4H, H-3, H-4, H-16, H-17), 7.78 (d, 4H, H-1, H-6, H-14, H-19), 7.95 (s, 4H, H-7, H-13, H-20, H-26).

**19b:**  $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 125.7 MHz):  $\delta$ [ppm] = 21.10 ( $-\text{CH}_3$ ), 48.37 (C-9, C-11, C-22, C-24), 65.11 (C-27, C-28), 118.91 (C-1, C-6, C-14, C-19), 120.21 (C-7, C-13, C-20, C-26), 121.22 (C-8, C-12, C-21, C-25), 125.87 (C-3, C-4, C-16, C-17), 128.05 (C-2, C-5, C-15, C-18), 130.37 (C-3a, C-16a), 132.25 (C-7a, C-12a, C-20a, C-25a), 134.79 (C-3a<sup>1</sup>, C-16a<sup>1</sup>), 137.14

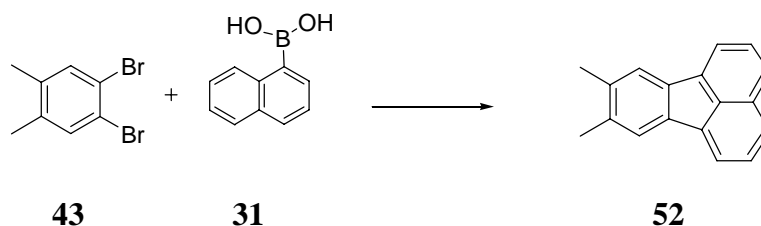
(C-6a, C-13b, C-19a, C-26b), 137.29 (C-6b, C-13a, C-19b, C-26a), 137.47 (C-10, C-23), 140.98 (C-9a, C-10a, C-22a, C-23a), 146.26 (C-8a, C-11a, C-21a, C-24a), 168.80 (C=O).

**19b:**IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3044 (C-H), 2989 (C-H), 2936 (C-H), 2857 (C-H), 1763 (C=O), 1205 (C-O).

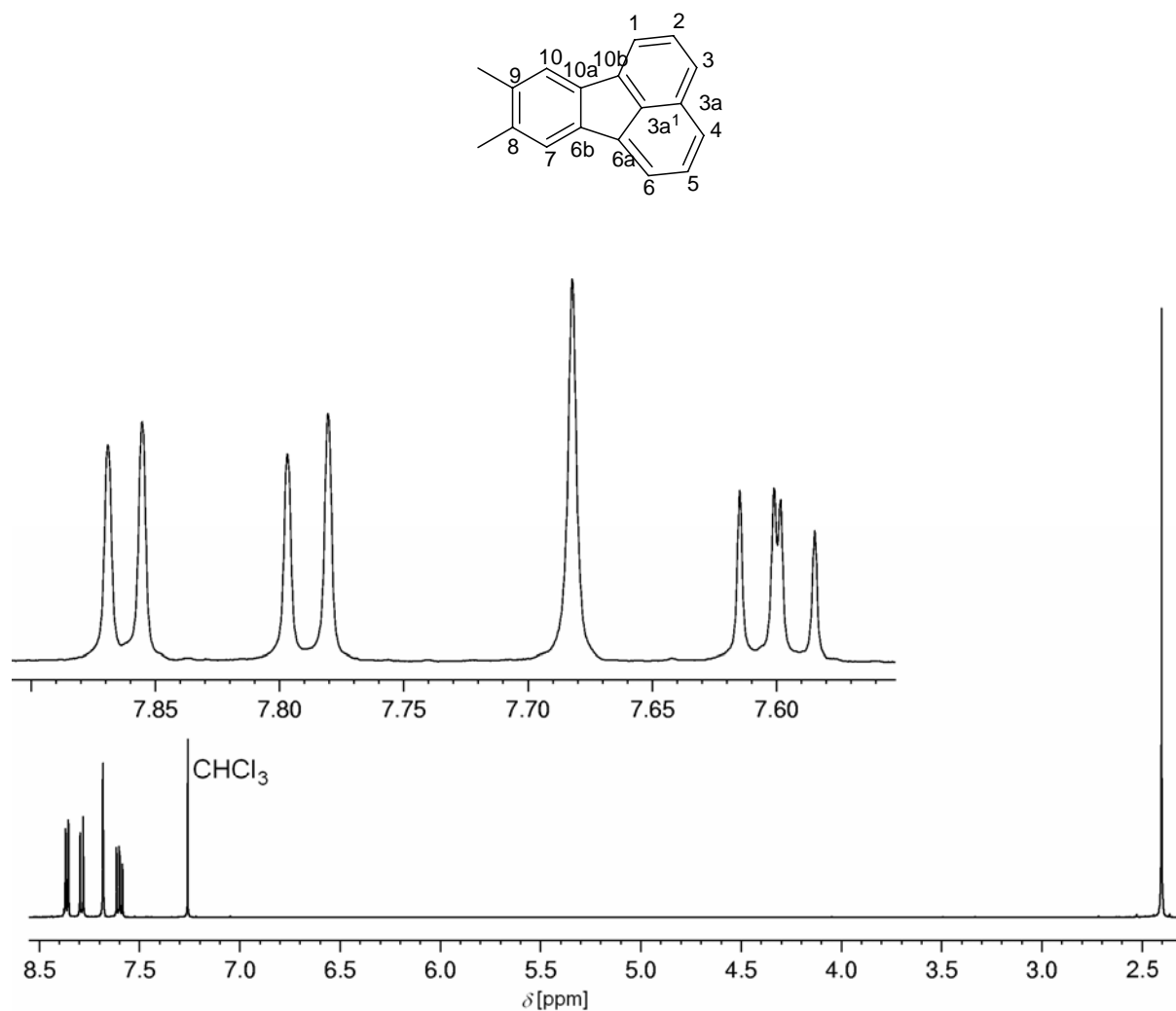
**19b:**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 247 (5.09), 314 (5.10), 362 (4.10), 384 (4.22), 405 (4.24).

**19b:**MS (70 eV) m/z (%) = 770 (100) [M<sup>+</sup>], 728 (38) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CO], 686 (65) [M<sup>+</sup>-2·CH<sub>2</sub>CO].

**19b:**HR-MS (ESI, positiver Ionenmodus): 793.2351 gefunden; 793.2349 berechnet für C<sub>56</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>Na.

Synthese von 8,9-Dimethylfluoranthen (**52**)

Eine entgaste Lösung aus 1.29 g (4.87 mmol) **43**, 1 g (5.81 mmol) 1-Naphthalinboronsäure **31**, 0.67 g Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.73 mmol), 1.09 g P(Cy)<sub>3</sub> (3.9 mmol) und 5 mL DBU in 65 mL DMF wird in einem verschlossenem Schlenkkolben bei 155 °C erhitzt. Nach 48 h wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verdünnt und jeweils mit 50 mL 2.5 %igen HCl, 50 mL NaHCO<sub>3</sub> (gesätt.) und 50 mL dest. Wasser gewaschen. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer zurückbleibende Öl wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Elutionsmittel Cyclohexan) von den polymeren Verunreinigungen befreit. Die Produkt-Fraktion wird am Rotationsverdampfer eingeeengt und aus Cyclohexan umkristallisiert. Man erhält 0.42 g (1.82 mmol) von **52** als gelber Feststoff, Smp.= 144 °C. Die Ausbeute beträgt 38 %.



**52:**  $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$ [ppm] = 2.40 (s, 6H, H-11, H-12), 7.60 (dd, 2H,  $^3J(\text{H-2}, \text{H-1}) = 7 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H-2}, \text{H-3}) = 8.2 \text{ Hz}$ , H-2, H-5), 7.68 (s, 2H, H-7, H-10), 7.79 (d, 2H, H-3, H-4), 7.86 (d, 2H, H-1, H-6).

**52:**  $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 125.7 MHz):  $\delta$ [ppm] = 20.80 (C-11, C-12, - $\text{CH}_3$ ), 119.81 (C-1, C-6), 123.26 (C-7, C-10), 126.52 (C-3, C-4), 128.31 (C-2, C-5), 130.41 (C-3a), 133.03 (C-3a<sup>1</sup>), 136.41 (C-8, C-9), 137.75 (C-6a, C-10b), 137.88 (C6b, C10a).

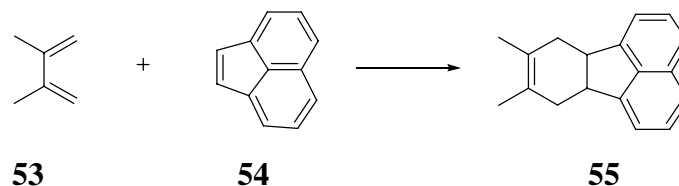
**52:** IR (KBr):  $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2926 (C-H), 2847 (C-H), 1611 (C=C), 1464 (C-H), 1445 (C-H).

**52:** UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 245 (4.27), 287 (4.29), 326 (3.61), 346 (3.73), 358 (3.77).

**52:** MS (70 eV)  $m/z$  (%) = 230 (100) [ $\text{M}^+$ ], 215 (73) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ].

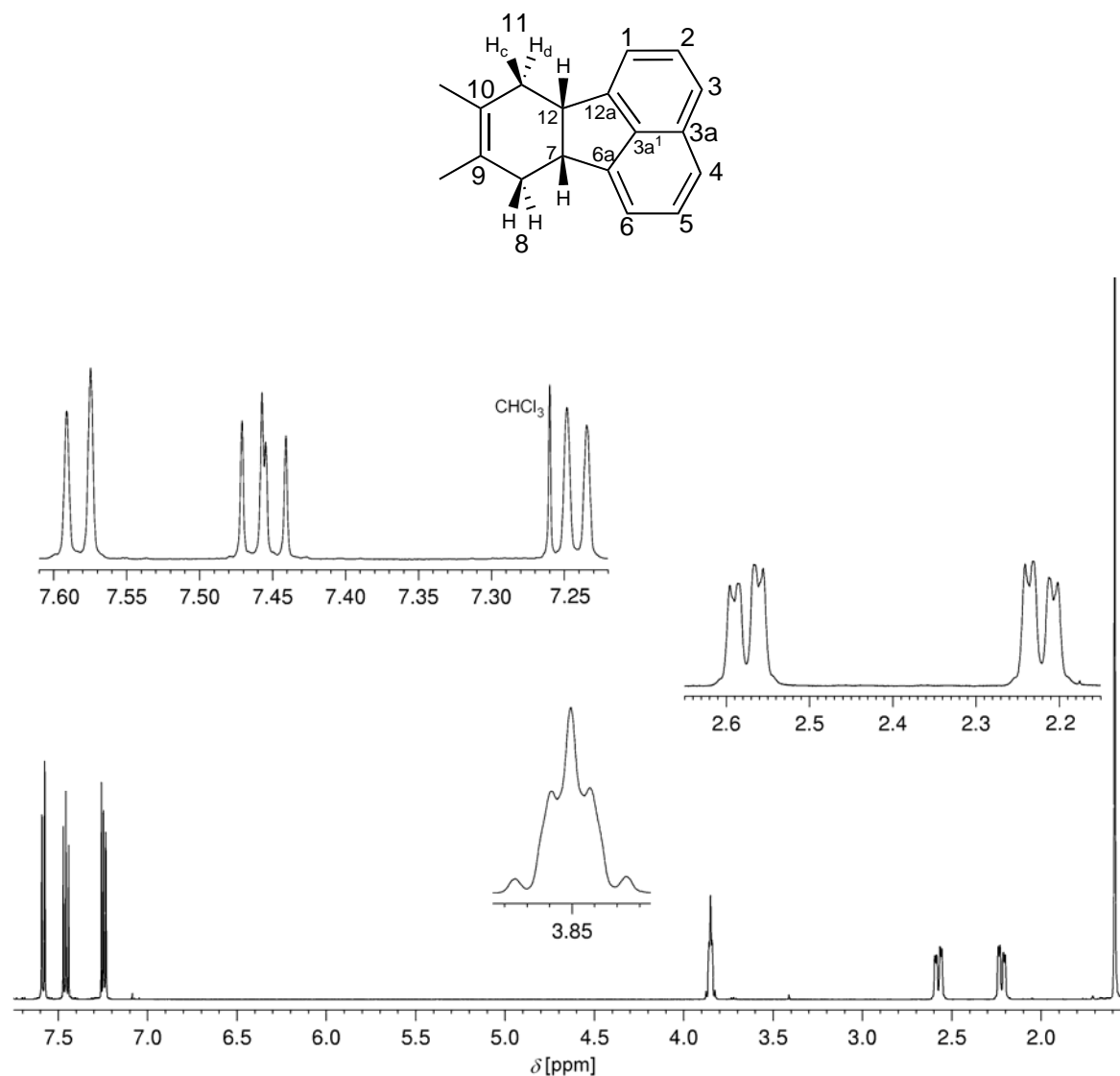
**52:**HR-MS (70 eV) = 230.1099 gefunden; 230.1096 berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>.

Synthese von 8,9-Dimethyl-6b,7,10,10a-tetrahydrofluoranthen<sup>[127]</sup> (**55**)



3.38 g (22.18 mmol) Acenaphthylen, 11 mL (98.47 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 0.5 g (4.54 mmol) Hydrochinon und 10 mL Toluol werden in eine Glasampulle überführt. Die Glasampulle wird im Vakuum abgeschmolzen (vgl. Kapitel 4.1) und 36 h im Röhrenoffen auf 155 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit 150 mL Chloroform verdünnt und zweimal mit je 50 mL 10%iger wässriger NaOH Lösung gewaschen. Die organische Phase wird am Rotationsverdampfer eingeeengt, bis eine Trübung zu beobachten ist. Die trübe Lösung wird mit 100 mL Aceton verdünnt, wobei die meisten der polymeren Verunreinigungen als dunkles zähflüssiges Öl ausfallen. Nach dem Abdekantieren wird die organische Phase erneut am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der erhaltene hellbraune ölige Rückstand wird 10 h bei -30 °C gelagert. Dabei bilden sich langsam im Öl farblose Kristalle. Reste des Öls werden mittels einer Pasteurpipette von dem Kristallbrei entfernt und der kristalline Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 2.73 g (11.76 mmol) **55** , 53 %, Smp. 69 °C.





**55:** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$ [ppm] = 1.59 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 2.22 (dd, 2H, <sup>2</sup>*J*(H-8c, H-8d) = 14 Hz, H-8c, H-11c), 2.57 (dd, 2H, H-8d, H-11d), 3.85 (m, 2H, H-7, H-12), 7.24 (d, 2H, H-1, H-6), 7.46 (dd, 2H, <sup>3</sup>*J*(H-2, H-1) = 6.85 Hz, <sup>3</sup>*J*(H-2, H-3) = 8.20 Hz, H-2, H-5), 7.58 (d, 2H, H-3, H-4).

**55:** <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125.7 MHz):  $\delta$ [ppm] = 19.51 (-CH<sub>3</sub>), 36.25 (C-8, C-11), 43.83 (C-7, C-12), 118.36 (C-3, C-4), 122.31 (C-1, C-6), 127.49 (C-9, C-10), 127.95 (C-2, C-5), 131.17 (C-3a), 139.56 (C-3a<sup>1</sup>), 149.54 (C-6a, C-12a).

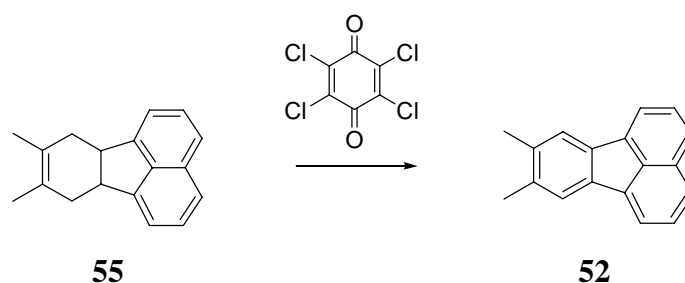
**55:** IR (KBr):  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>] = 3030 (C-H), 2986 (C-H), 2905 (C-H), 2833 (C-H), 1601 (C=C), 1434 (C-H), 1368 (C-H).

**55**: UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 242 (3.68), 287 (3.82).

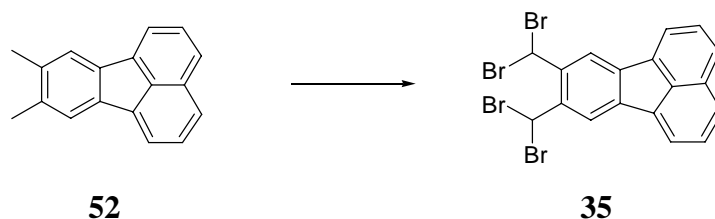
**55**: MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 234 (20) [ $M^+$ ], 152 (100) [ $M^+ - C_6H_{10}$ ].

**55**: HR-MS (70 eV):  $m/z$  = 234.1374 gefunden; 234.1409 berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>.

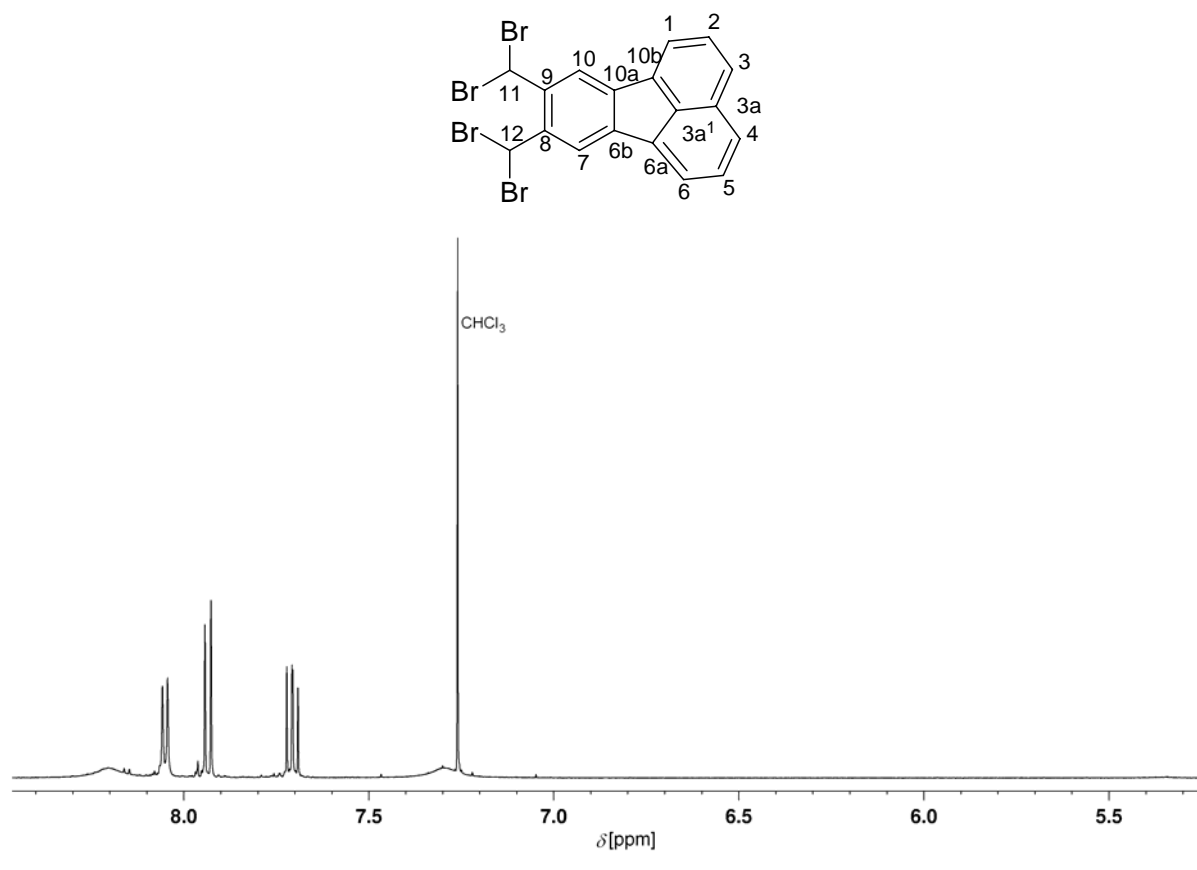
Synthese von 8,9-Dimethylfluoranthen<sup>[128]</sup> (**52**)



Eine Lösung von 9.30 g (39.7 mmol) **55** und 15 g (60.9 mmol) Chloranil in 150 mL wasserfreiem Xylol wird unter Argon 5 h auf 147 °C (Rückfluss) erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung werden 400 mL 5%iger NaOH Lösung hinzugefügt und weitere 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch abfiltriert und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird am Rotationsverdampfer im Vakuum vom Xylol befreit und ein brauner Feststoff wird erhalten, der sich aus Ethanol umkristallisieren lässt. 7.0 g **52** werden als nadelförmiger gelber Feststoff erhalten, Smp. 144 °C. Die Ausbeute beträgt 77 %. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von dem aus **55** hergestellten Produkt **52** ist identisch mit dem von dem Produkt, das aus der Reaktion von 4,5-Dibrom-*o*-xylol **43** mit 1-Naphthalinboronsäure **31** gewonnen wurde.

Synthese von 8,9-Bis(dibrommethyl)fluoranthren (**35**)

4.48 g (19.45 mmol) 8,9-Dimethylfluoranthren **52**, 15.20 g (85.40 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 200 mL trockenes  $\text{CCl}_4$  werden in ein mit einer Photolyselampe (150 W Quecksilberhochdrucklampe) versehenes Reaktionsgefäß (Quarzglas) gegeben. Beim Erwärmen unter Bestrahlung springt die Reaktion an. Man rührt 36 h unter Rückfluss, lässt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert den unlöslichen Feststoff ab. Dabei handelt es sich um das in  $\text{CCl}_4$  unlösliche Succinimid und Teils des schlecht löslichen Produktes. Der Rest des Produktes befindet sich im Filtrat. Der Feststoff wird mit Wasser gewaschen, wobei nur sich das Succinimid löst. Der Rückstand wird in Chloroform gelöst. Das Filtrat und die Chloroform Lösung werden getrennt aufgearbeitet. Um überschussiges Brom zu entfernen, werden die organischen Phasen mit gesättigter, wässriger  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung gewaschen. Nach mehrfachem Waschen mit Wasser werden sie mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Rückstände werden vereinigt und man erhält damit 10.36 g (18.98 mol) **35** als hellgelber Feststoff, Zersetzung > 170 °C. Die Ausbeute beträgt 98 %.



**35:**  $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$ [ppm] = 7.30 (br s, 2H, H-11, H-12), 7.71 (dd, 2H,  $J$ (H-2, H-1) = 6.95 Hz,  $J$ (H-2, H-3) = 8.20 Hz, H-2, H-5), 7.94 (d, 2H, H-3, H-4), 8.05 (d, 2H, H-1, H-6), 8.21 (br s, 2H, H-7, H-10).

**35:**  $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 125.7 MHz):  $\delta$ [ppm] = 37.25 (C-11, C-12), 121.75 (C-1, C-6), 128.22 (C-3, C-4), 128.33 (C-2, C-5), 130.18 (C-3a), 133.40 (C-3a<sup>1</sup>), 135.10 (C-6a, C-10b).

**35:** IR (KBr):  $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3045 (C-H), 2997 (C-H), 1460 (C=C), 665 (C-Br).

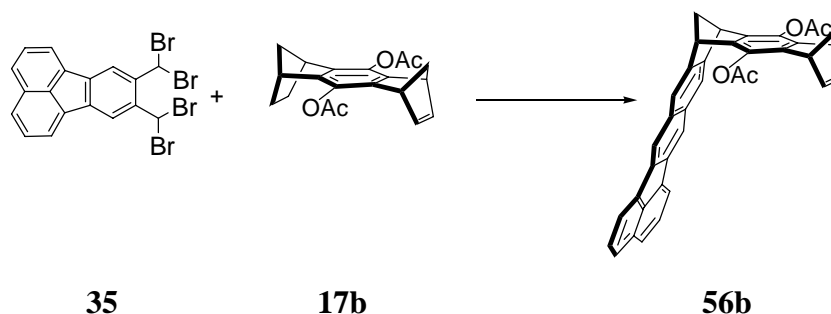
**35:** UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 246 (4.52), 262 (4.35), 296 (4.45), 332 (3.87), 365 (4.09), 373 (4.11).

**35:** MS (70 eV)  $m/z$  (%) = 546 (3) [ $\text{M}^+$ ], 466 (15) [ $\text{M}^+ - \text{Br}$ ], 386 (20) [ $\text{M}^+ - 2\text{Br}$ ], 307 (30) [ $\text{M}^+ - 3\text{Br}$ ], 226 (100) [ $\text{M}^+ - 4\text{Br}$ ].

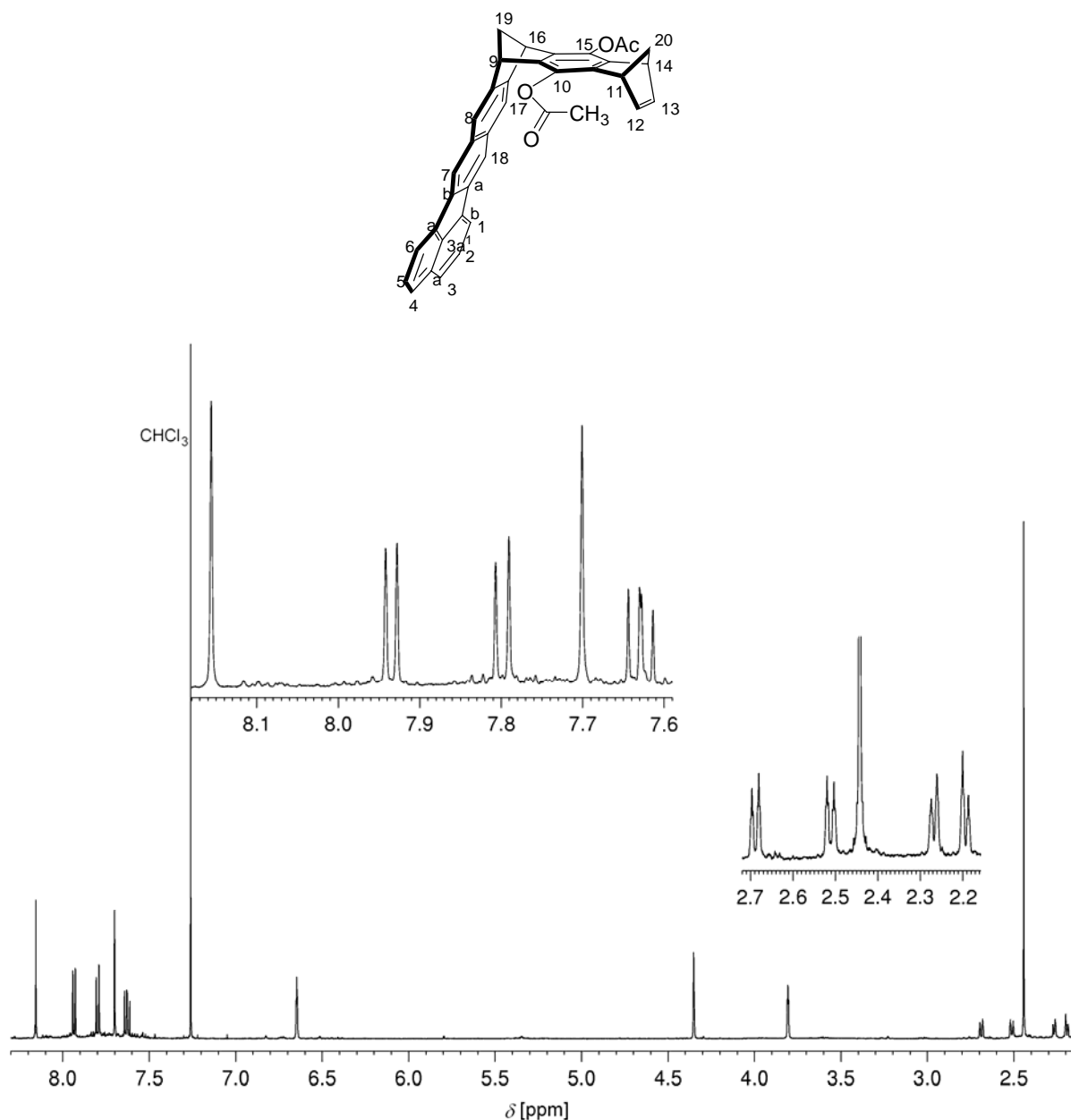
**35:** HR-MS (70 eV) = 545.7477 gefunden; 545.7476 berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{Br}_4$ . Isotopenmuster:  $m/z$  (%) = 541.7517 (15), 543.7497 (67), 545.7477 (100), 547.7469 (70), 549.7442 (15).

### 4.3.2 Synthese molekularer Klammern mit einer Benzo-[*k*]-fluoranthen-Seitenwand und einer Naphthalin-Seitenwand **58**

Synthese der „halben molekularen Klammer“ (**56**)



Eine Mischung aus 0.99 g (2.97 mmol) **17b**, 5.48 g (10.0 mmol) **35**, 9.41 g (62.78 mmol) NaI, 2.05 g (20.32 mmol) wasserfreiem  $\text{CaCO}_3$  und 72 mL DMF wird unter Argon bei Raumtemperatur gerührt. Nach 30 min wird die Suspension unter Vakuum bei 100 mbar weitere 5 h bei 55 °C gerührt. Das Vakuum wird mittels einer Membranpumpe mit vorgeschalteter KOH-Säule eingestellt. Nach beendeter Reaktion wird die dunkelrote Reaktionsmischung auf 300 g Eis gegossen. Das entstandene Gemisch wird durch Zugabe von kleinen Mengen gesättigter  $\text{NaHSO}_3$  Lösung von dunkelrot nach gelb entfärbt. Die Lösung wird in einen Scheidetrichter überführt und drei Mal mit je 200 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Phasen werden über einer G-3 Glasfritte von den Calciumsalzen getrennt und zwei Mal mit je 150 mL  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und zwei Mal mit je 150 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Elutionsmittel Cyclohexan/Ethylacetat 3:1) in seine Komponenten aufgetrennt. Es werden 460 mg (0.84 mmol) **56b** in Form eines hellgelben Festoffs, Smp. 212 °C, erhalten. Die Ausbeute beträgt 28 %.



**56b:**  $^1\text{H}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$ [ppm] = 2.20 (dt, 1H,  $^2J(\text{H-20i}, \text{H-20a}) = 6.90$  Hz, H-20i), 2.26 (dt, 1H, H-20a), 2.44 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.51 (dt, 1H,  $^2J(\text{H-19i}, \text{H-19a}) = 8.10$  Hz, H-19i), 2.69 (dt, 1H, H-19a), 3.81 (m, 2H, H-11, H-14), 4.35 (br t, 2H, H-9, H-16), 6.65 (m, 2H, H-12, H-13), 7.63 (dd, 2H,  $^3J(\text{H-1}, \text{H-2}) = 6.9$  Hz,  $^3J(\text{H-2}, \text{H-3}) = 8.15$  Hz, H-2, H-5), 7.70 (s, 2H, H-8, H-17), 7.80 (d, 2H, H-3, H-4), 7.93 (d, 2H, H-1, H-6), 8.16 (s, 2H, H-7, H-18).

**56b:**  $^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ , 125.7 MHz):  $\delta$ [ppm] = 21.00 ( $-\text{CH}_3$ ), 47.97 (C-9, C-16), 48.25 (C-11, C-14), 65.25 (C-19), 69.73 (C-20), 119.09 (C-1, C-6), 120.45 (C-7, C-18), 121.12 (C-8, C-17), 126.05 (C-3, C-4), 128.24 (C-2, C-5), 130.55 (C-3a), 132.41 (C-7a, C-17a), 134.95

(C-3a<sup>1</sup>), 137.36 (C-6a, C-18b), 137.45 (C-6b, C-18a), 137.56 (C-10a, C-14a), 140.17 (C-9a, C-15a), 142.77 (C-12, C-13), 143.16 (C-10, C-23), 146.90 (C-8a, C-16a), 168.96 (C=O).

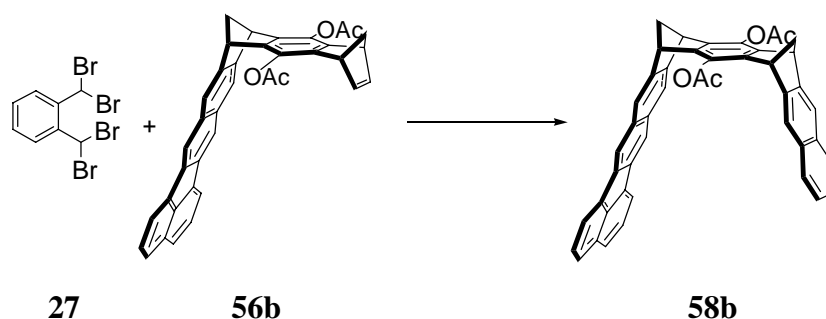
**56b:**IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2989 (C-H), 2936 (C-H), 2867 (C-H), 1762 (C=O), 1203 (C-O).

**56b:**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 245 (4.66), 309 (4.67), 359 (3.96), 379 (4.03), 403 (3.99).

**56b:**MS (70 eV) m/z (%): 546 (45) [M<sup>+</sup>], 504 (12) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CO], 462 (27) [M<sup>+</sup>-2CH<sub>2</sub>CO].

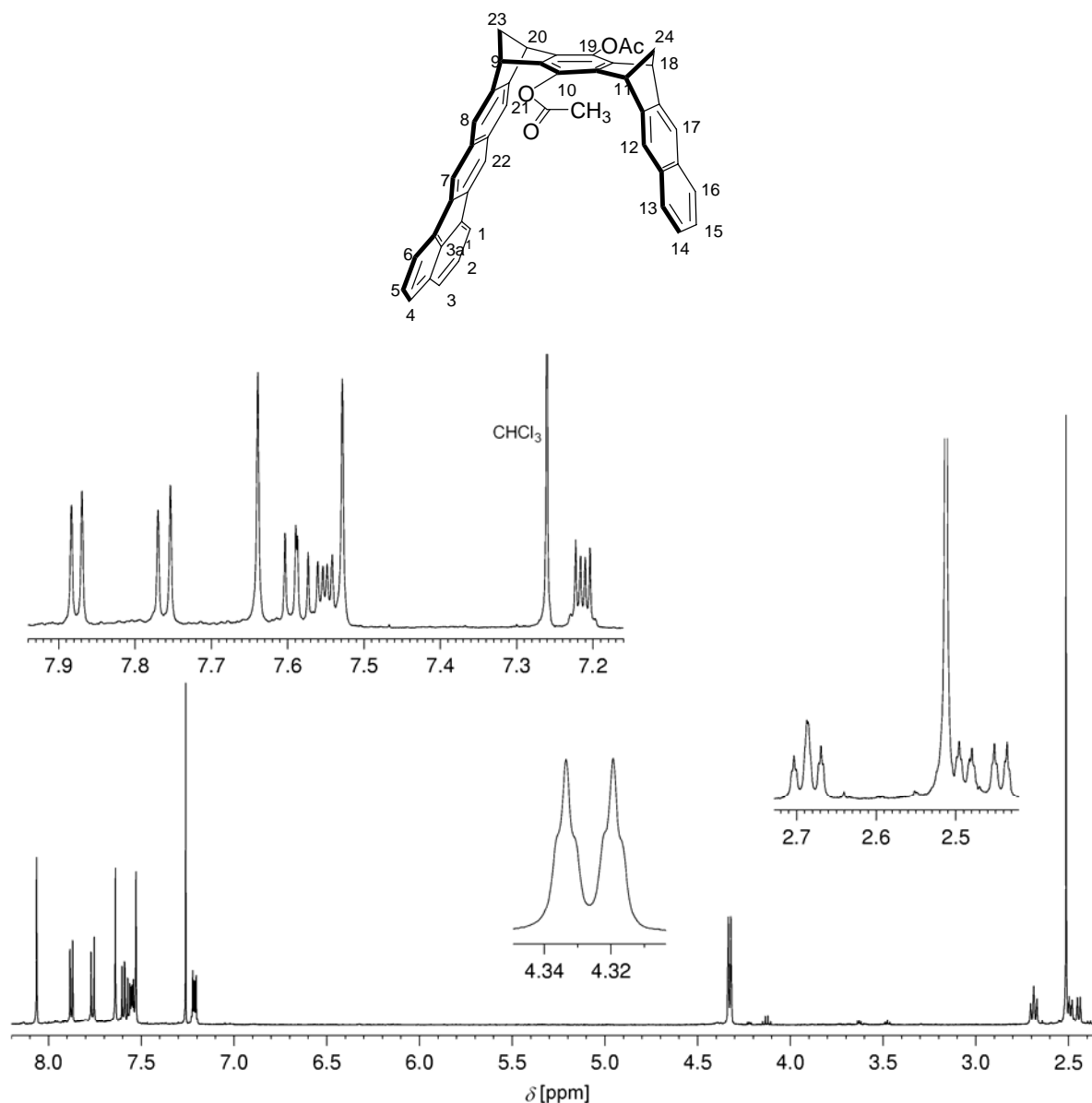
**56b:**HR-MS (ESI, positiver Ionenmodus): 569.1728 gefunden; 569.1723 berechnet für C<sub>38</sub>H<sub>26</sub>NaO<sub>4</sub>.

Synthese der unsymmetrischen Diacetatklammer mit einer Benzo-[*k*]-fluoranthren-Seitenwand und einer Naphthalin-Seitenwand (**58b**)



Eine Mischung aus 250 mg (0.46 mmol) **56b**, 1.16 g (2.75 mmol) **27**, 3.5 g (23.35 mmol) NaI, 0.79 g (7.89 mmol) wasserfreiem  $\text{CaCO}_3$  und 20 mL DMF wird unter Argon bei Raumtemperatur gerührt. Nach 30 min wird die Suspension unter Vakuum bei 100 mbar weitere 5 h bei 55 °C gerührt. Das Vakuum wird mittels einer Membranpumpe mit vorgeschalteter KOH-Säule eingestellt. Nach beendeter Reaktion wird die dunkelrote Reaktionsmischung auf 100 g Eis gegossen. Das entstandene Gemisch wird mit kleinen Mengen gesättigter  $\text{NaHSO}_3$  Lösung von dunkelrot nach gelb entfärbt. Die Lösung wird in einen Scheidetrichter überführt und drei Mal mit je 75 mL Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über einer G-3 Glasfritte von den Calciumsalzen getrennt und zwei Mal mit je 75 mL  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und zwei Mal mit je 75 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird durch Säulenchromathographie an Kieselgel (Elutionsmittel Cyclohexan/Ethylacetat 3:1) in seine Komponenten aufgetrennt. Es werden so 150 mg (0.23 mmol) **58b** in Form eines hellgelben Festoffs, Smp. > 300 °C, erhalten. Die Ausbeute beträgt 51 %.





**58b:**  $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$ [ppm] = 2.44, 2.49 (dt, 2H,  $^2J(\text{H-23i}, \text{H-23a}) = 7.95$  Hz, H-23a, H-24a), 2.51 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.68, 2.71 (m, 2H, H-23i, H-24i), 4.32 (br t, 2H, H-11, H-18 oder H-9, H-20), 4.33 (br t, 2H, H-11, H-18 oder H-9, H-20), 7.21 (m, 2H, H-14, H-15), 7.53 (s, 2H, H-12, H-17), 7.55 (m, 2H, H-13, H-16), 7.59 (dd, 2H,  $^3J(\text{H-2}, \text{H-3}) = 8.10$  Hz,  $^3J(\text{H-2}, \text{H-1}) = 6.90$  Hz, H-2, H-5), 7.64 (s, 2H, H-8, H-21), 7.76 (d, 2H, H-3, H-4), 7.88 (d, 2H, H-1, H-6), 8.06 (s, 2H, H-7, H-22).

**58b:**  $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 125.7 MHz):  $\delta$ [ppm] = 21.05 ( $-\text{CH}_3$ ), 48.24, 48.35 (C-9, C-11, C-18, C-20), 65.18 (C-23, C-24), 119.03 (C-1, C-6), 120.23 (C-12, C-17), 120.38 (C-7, C-22), 121.24 (C-8, C-21), 125.39 (C-14, C-15), 125.99 (C-3, C-4), 127.77 (C-13, C-16), 128.18

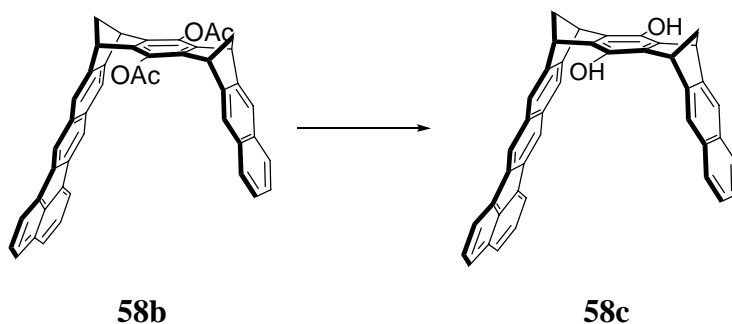
(C-2, C-5), 130.48 (C-3a). 132.28 (C-12a, C-16a), 132.33 (C-7a, C-21a), 134.89 (C-3a<sup>1</sup>), 137.29 (C-6a, C-22b), 137.40 (C-6b, C-22a), 137.41 (C-10, C-19), 140.88 (C-9a, C-10a, C-18a, C-19a), 145.90 (C-11a, C-17a), 146.40 (C-8a, C-20a), 168.80 (C=O).

**58b:**IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2963 (C-H), 2931 (C-H), 2858 (C-H), 1762 (C=O), 1198 (C-O).

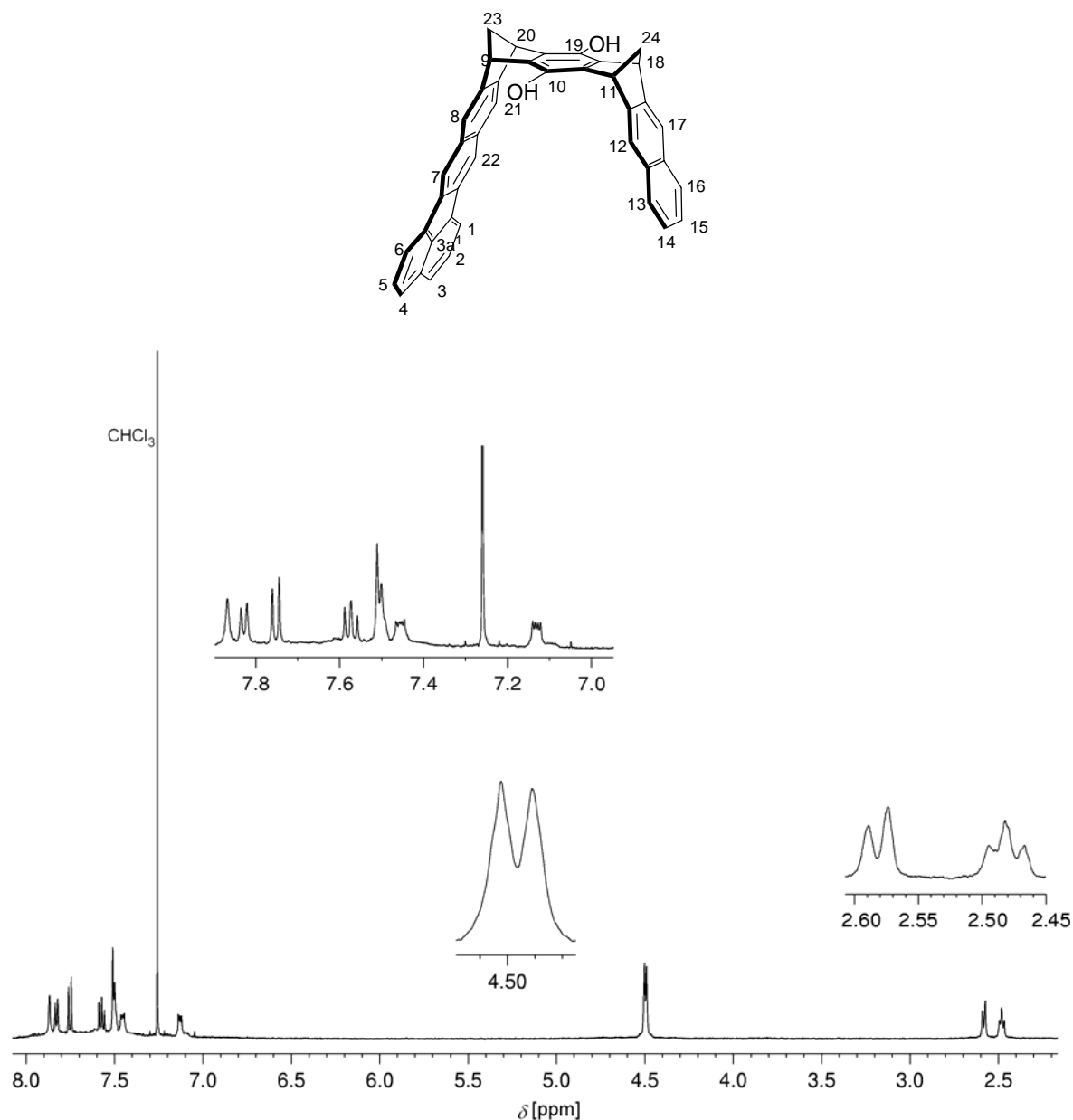
**58b:**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 243 (4.82), 315 (4.77), 362 (3.91), 382 (4.05), 405 (4.05).

**58b:**MS (70 eV) m/z (%): 646 (100) [M<sup>+</sup>], 604 (60) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CO], 562 (100) [M<sup>+</sup>-2·CH<sub>2</sub>CO].

**58b:**HR-MS (ESI, positiver Ionenmodus): 669.2086 gefunden; 669.2036 berechnet für C<sub>46</sub>H<sub>30</sub>NaO<sub>4</sub>.

Synthese des Hydrochinons der unsymmetrischen Klammer (**58c**)

Eine gerührte Suspension aus 180 mg (0.28 mmol) **58b** und 34  $\mu\text{L}$  Phenylhydrazin in 17 mL Ethanol wird unter Argon mit 2.4 mL einer 15%-igen wässrigen NaOH-Lösung versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 24 h wird die Lösung mit 5 mL einer 15%-igen wässrigen HCl-Lösung angesäuert. Nach Zusatz von 50 mL Eiswasser wird **58c** als hellgelber Feststoff quantitativ gefällt, filtriert, mit 10 mL Wasser gewaschen und im Exsikkator über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet. Man erhält 154 mg (0.27 mmol) **58c** als hellgelben Feststoff, Smp.  $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ . Die Ausbeute beträgt 98 %.



**58c:**  $^1\text{H}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$  [ppm] = 2.48 (m, 2H, H-23a, H-24a), 2.58 (m, 2H, H-23i, H-24i), 4.49, 4.50 (2 br t, 4H, H-9, H-11, H-18, H-20), 7.13 (m, 2H, H-14, H-15), 7.46 (m, 2H, H-13, H-16), 7.50 (s, 2H, H-8, H-21), 7.51 (s, 2H, H-12, H-17), 7.57 (dd, 2H,  $^3J(\text{H-2, H-3}) = 8.15 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H-2, H-1}) = 6.95 \text{ Hz}$ , H-2, H-5), 7.75 (d, 2H, H-3, H-4), 7.83 (d, 2H, H-1, H-6), 7.87 (s, 2H, H-7, H-22).

**58c:**  $^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ , 125.7 MHz):  $\delta$  [ppm] = 46.93, 46.99 (C-9, C-11, C-18, C-20), 64.80, 64.90 (C-23, C-24), 119.02 (C-1, C-6), 119.71 (C-12, C-17), 120.22 (C-7, C-22), 120.67 (C-8, C-21), 125.26 (C-14, C-15), 125.94 (C-3, C-4), 127.60 (C-13, C-16), 128.16 (C-2, C-5), 130.45 (C-3a), 132.08 (C-12a, C-16a), 132.10 (C-7a, C-21a), 134.65, 134.69, 134.82 (C-6b, C-22a und C-3a<sup>1</sup> und C-9a, C-19a oder C-10a, C-18a) 137.21, 137.27 (C-6a, C-22b und C-9a,

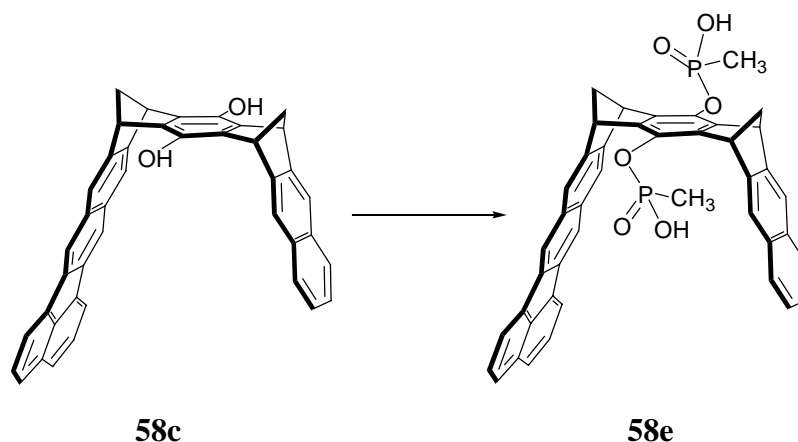
C-19a oder C-10a, C-18a), 139.16 (C-10, C-19), 146.62 (C-11a, C-17a), 146.97 (C-8a, C-20a).

**58c:**IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3402 (O-H), 3047 (C-H), 2991 (C-H), 2964 (C-H), 2932 (C-H), 2859 (C-H), 1485 (C=C), 1279 (O-H).

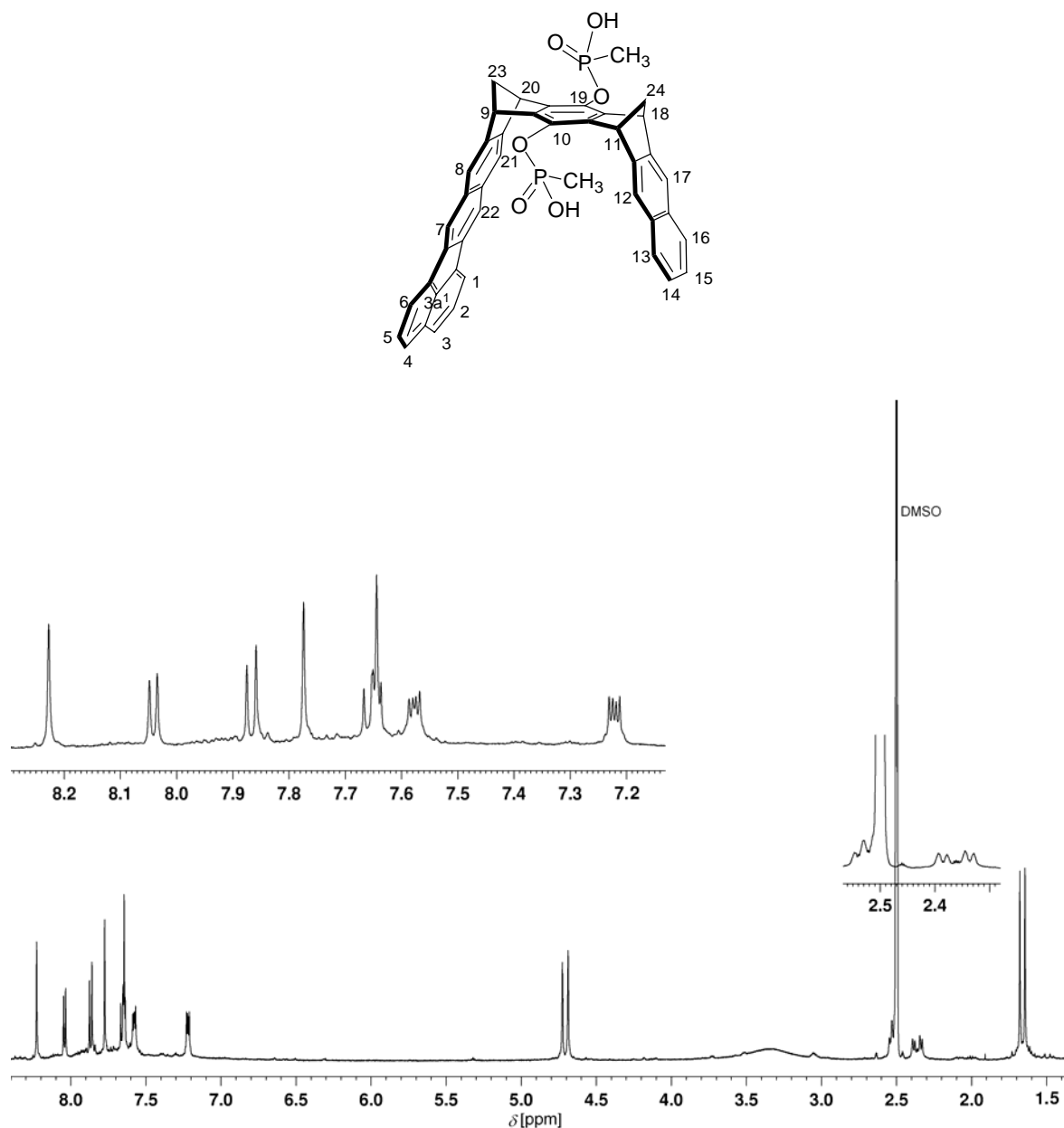
**58c:**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 245 (4.74), 313 (4.68), 359 (3.91), 384 (3.99), 404 (3.98).

**58c:**MS (70 eV): m/z (%) = 562 (100) [M<sup>+</sup>].

**58c:**HR-MS (70 eV): m/z = 562.1872 gefunden; 562.1933 berechnet für C<sub>42</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>.

Synthese der Methanbisphosphonsäure der unsymmetrischen Klammer (**58e**)

101 mg (0.180 mmol) des Hydrochinons **58c** und 63 mg (0.49 mmol) Methanphosphonsäuredichlorid werden unter Argon in 7 mL trockenem THF gelöst. Die auf 0 °C gekühlte Reaktionsmischung wird tropfenweise mit 65 µL (0.49 mmol) Triethylamin versetzt, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Nach 1 h wird die Kühlung entfernt und die Reaktionsmischung noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der farblose Niederschlag wird durch Filtration unter Argon entfernt und das Filtrat mit 2.9 mL 2.5%iger HCl versetzt. Nach 15 min wird die Lösung mit 5.7 mL n-Hexan versetzt, wodurch **58e** als dickflüssiges Öl quantitativ ausgefällt wird. Die Lösung wird über Nacht gerührt und abdekantiert. Das Öl wird mit 5 mL 2.5%iger HCl versetzt und 15 min im Ultraschallbad behandelt. Die entstandene Suspension wird über eine G4-Fritte abfiltriert und der Niederschlag mehrmals mit kleinen Mengen 2.5%iger HCl gewaschen und im Exsikkator über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Man erhält 76 mg (0.106 mol) **58e** als braunen Feststoff, Smp. > 300° C. Die Ausbeute beträgt 59 %.



**58e:**  $^1\text{H}$ -NMR( $\text{DMSO-d}_6$ , 500 MHz):  $\delta$ [ppm] = 1.66 (s, 6H,  $^2J(\text{P}, \text{H-25}) = 17.25$  Hz,  $-\text{CH}_3$ ), 2.34, 2.39 (2d, 2H, H-23a, H-24a), 2.53 (m, 2H, H-), 3.34 (s, 2H,  $-\text{OH}$ ), 4.69 (s, 2H, H-11, H-18 oder H-9, H-20), 4.73 (s, 2H, H-11, H-18 oder H-9, H-20), 7.22 (m, 2H, H-14, H-15), 7.58 (m, 2H, H-13, H-16), 7.64 (s, 2H, H-12, H-17), 7.65 (dd, 2H,  $^3J(\text{H-2}, \text{H-3}) = 8.15$  Hz,  $^3J(\text{H-2}, \text{H-1}) = 6.95$  Hz, H-2, H-5), 7.77 (s, 2H, H-8, H-21), 7.87 (d, 2H, H-3, H-4), 8.04 (d, 2H, H-1, H-6), 8.23 (s, 2H, H-7, H-22).

**58e:**  $^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{DMSO-d}_6$ , 125.7 MHz):  $\delta$ [ppm] = 12.78 (d,  $^1J(\text{C-P}) = 140.36$  Hz,  $-\text{CH}_3$ ), 47.71, 47.82 (C-9, C-11, C-18, C-20), 64.95 (C-23, C-24), 119.57 (C-1, C-6), 120.06 (C-12,

C-17), 120.51 (C-7, C-22), 121.16 (C-8, C-21), 125.10 (C-14, C-15), 126.02 (C-3, C-4), 127.48 (C-13, C-16), 128.34 (C-2, C-5), 129.90 (C-3a). 131.43 (C-12a, C-16a), 131.49 (C-7a, C-21a), 133.74 (C-3a<sup>1</sup>), 136.03 (C-6a, C-22b), 136.09 (C-6b, C-22a), 136.28 (C-10, C-19), 140.66 (C-9a, C-10a, C-18a, C-19a), 146.42 (C-11a, C-17a), 147.06 (C-8a, C-20a).

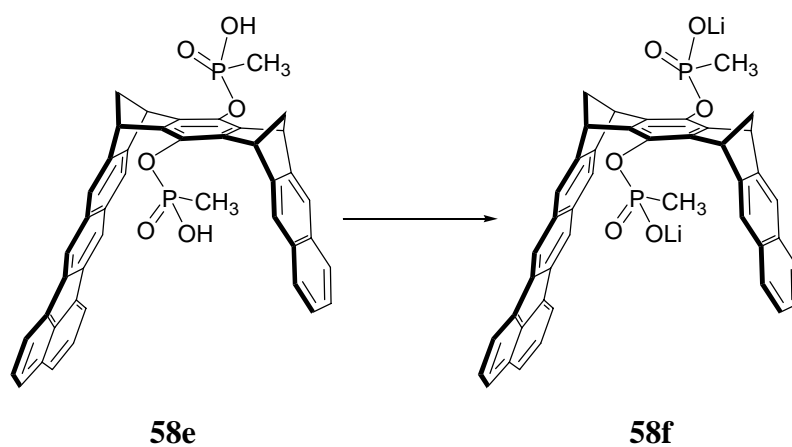
**58e:** <sup>31</sup>P-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, 202.4 MHz):  $\delta$ [ppm] = 24.42.

**58e:**IR (KBr):  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>] = 3437 (O-H), 3048 (C-H), 2962 (C-H), 2934 (C-H), 2867 (C-H), 1466 (C=C), 1312 (P=O), 1179 (P-O).

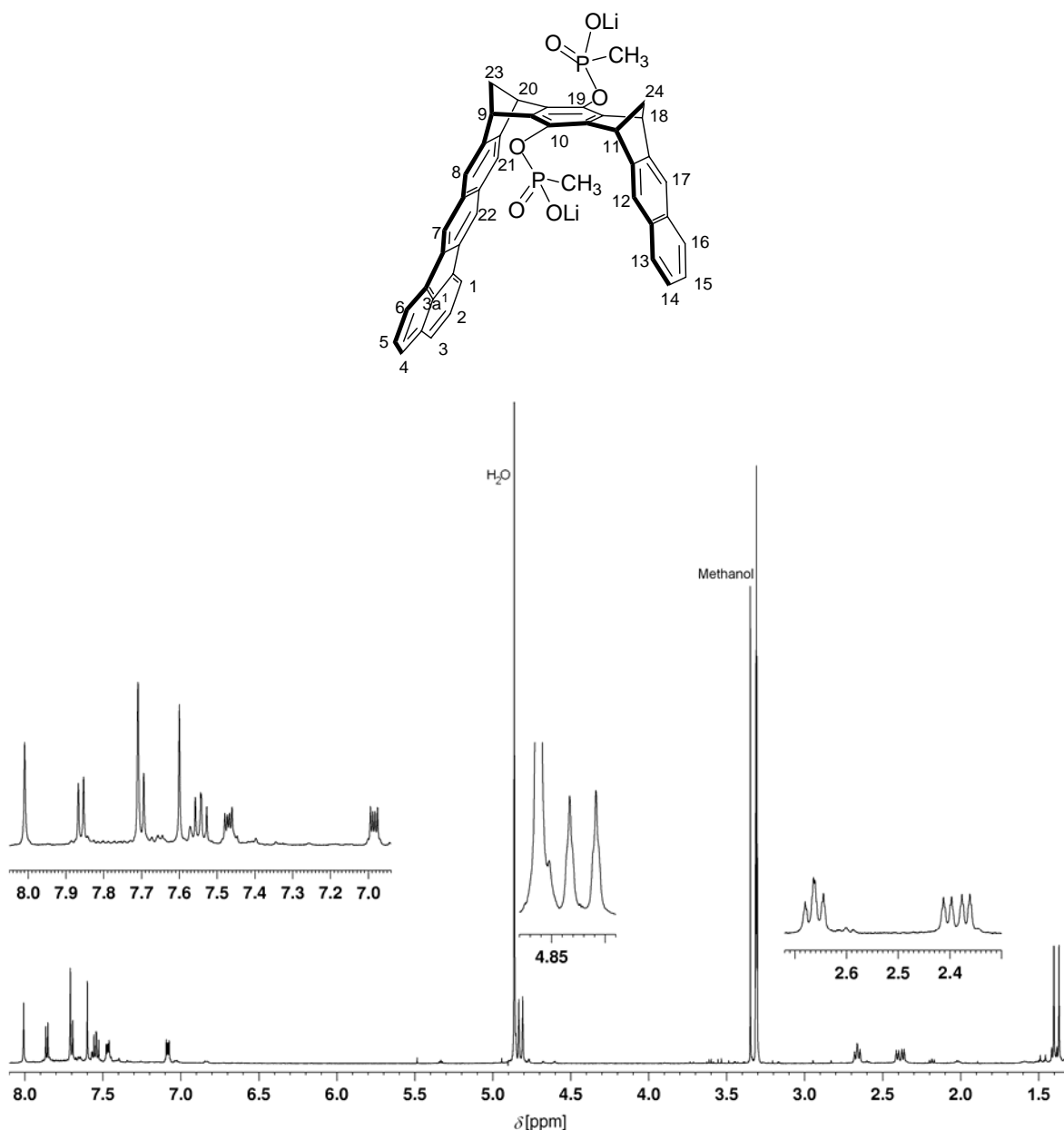
**58e:**UV/Vis (MeOH):  $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 225 (4.90), 310 (4.71), 360 (3.95), 380 (4.04), 400 (4.03).

**58e:**HR-MS (ESI, negativer Ionenmodus): 358.0803 gefunden; 358.0764 berechnet für (C<sub>44</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>.



Synthese des Lithiumsalzes der unsymmetrischen diphosphonat-Klammer (**58f**)

50.5 mg (0.07 mmol) der Phosphonsäure **58e** werden in 50 mL Dichlormethan gelöst und unter starkem Rühren mit 5.9 mg Lithiumhydroxidmonohydrat, gelöst in 0.7 mL Methanol, versetzt. Nach 2 h rühren wird der ausgefallene Salz abfiltriert. Man erhält 47 mg **58f** als braunen Feststoff, Smp > 300 °C. Die Ausbeute beträgt 92 %.



**58f:**  $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{MeOH-}d_4$ , 500 MHz):  $\delta$ [ppm] = 1.38 (d, 6H,  $^2J(\text{P}, \text{H-25}) = 16.44$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 2.37, 2.40 (2d,  $^2J(\text{H-23i}, \text{H-23a}) = 7.82$  Hz, H-23a, H-24a), 2.66 (m, H-23i, H-24i), 4.81 (br t, 2H, H-11, H-18), 4.84 (br t, 2H, H-9, H-20), 7.11 (m, 2H, H-14, H-15), 7.49 (m, 2H, H-13, H-16), 7.57 (dd, 2H,  $^3J(\text{H-2}, \text{H-3}) = 8.07$  Hz,  $^3J(\text{H-2}, \text{H-1}) = 7.00$  Hz, H-2, H-5), 7.61 (s, 2H, H-12, H-17), 7.73 (d, 2H, H-3, H-4), 7.74 (s, 2H, H-8, H-21), 7.89 (d, 2H, H-1, H-6), 8.06 (s, 2H, H-7, H-22).

**58f:**  $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{MeOH-}d_4$ , 125.7 MHz):  $\delta$ [ppm] = 12.28 (d,  $^1J(\text{C-P}) = 137.64$  Hz,  $-\text{CH}_3$ ), 48.33, 48.42 (C-9, C-11, C-18, C-20), 64.51, 64.55 (C-23, C-24), 118.49 (C-1, C-6), 119.56 (C-12, C-17), 119.89 (C-7, C-22), 120.62 (C-8, C-21), 124.48 (C-14, C-15), 125.39 (C-3, C-4), 127.21 (C-13, C-16), 127.82 (C-2, C-5), 130.49 (C-6a, C-22b), 132.20 (C-7a, C-12a,

C-16a, C-21a), 134.54 (C-3a<sup>1</sup>), 136.80 (C-6b, C-22a), 137.14 (C-3a), 138.06 (C-10, C-19), 140.80, 140.84 (C-9a, C-10a, C-18a, C-19a), 147.44 (C-11a, C-17a), 148.04 (C-8a, C-20a).

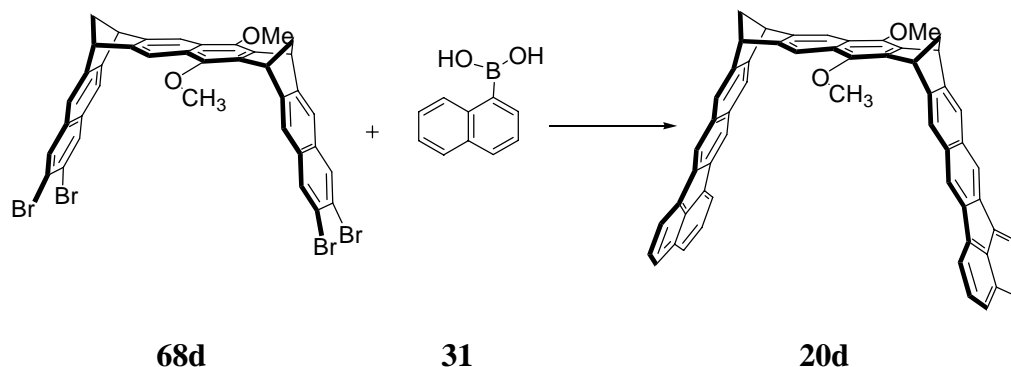
**58f:** <sup>31</sup>P-NMR(MeOH-*d*<sub>4</sub>, 202.4 MHz):  $\delta$ [ppm] = 21.55 (s).

**58f:**IR (KBr):  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>] = 3055 (C-H), 2931 (C-H), 1451 (C=C), 1279 (P=O), 1184 (P-O).

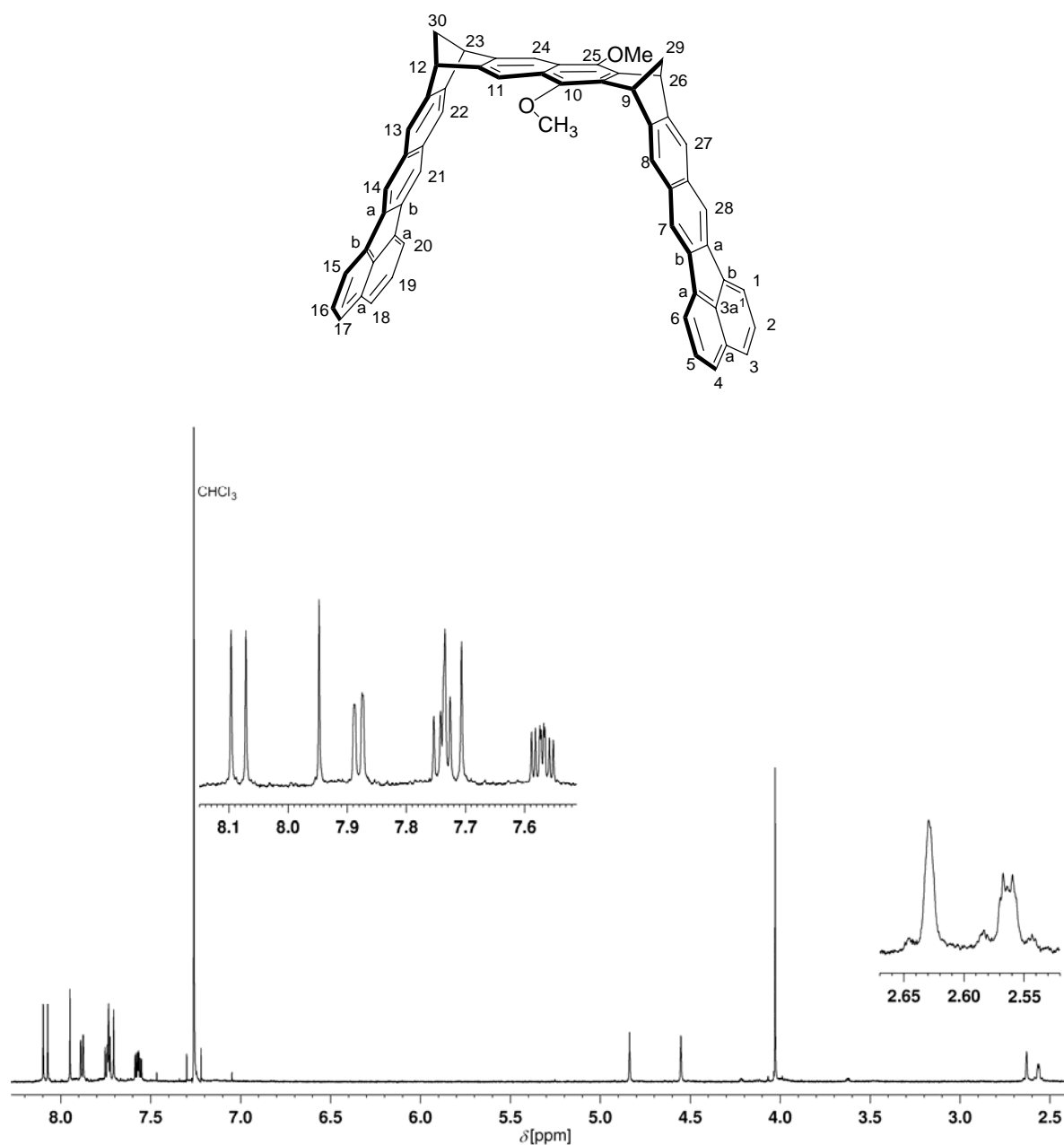
**58f:**UV/Vis (MeOH): $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 223 (4.88), 310 (4.71), 360 (3.91), 383 (4.03), 401 (4.02).

**58f:**HR-MS (ESI, negativer Ionenmodus): 358.0777 gefunden; 358.0764 berechnet für (C<sub>44</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>.

### 4.3.3 Synthese der Benzo-[k]-fluoranthen-Klammer mit zentraler Naphthalin-"Spacer"-Einheit **20d**



Eine entgaste Lösung aus 520 mg (0.625 mmol) **68d**, 250 mg (1.45 mmol) 1-Naphthalenboronsäure **31**, 172 mg  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.188 mmol), 277 mg  $\text{P}(\text{Cy})_3$  (0.988 mmol) und 1.25 mL DBU in 16.25 mL DMF wird in einem verschlossenem Schlenkkolben bei 155 °C erhitzt. Nach 48 h wird das Reaktionsgemisch bis Raumtemperatur abgekühlt, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verdünnt und jeweils mit 50 mL 5%igen HCl, 50 mL  $\text{NaHCO}_3$  (gesätt.) und 50 mL dest. Wasser gewaschen. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer zurückbleibende Öl wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Elutionsmittel Cyclohexan/Ethylacetat 3:1) in seine Komponenten aufgetrennt. Die Produkt Fraktion wird vom Lösemittel befreit und man erhält 90 mg (0.12 mmol) von **20d** als gelben Feststoff, Zersetzung > 260 °C. Die Ausbeute beträgt 19 %.



**20d:**  $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$ [ppm] = 2.56 (m, 2H, H-29a, H-29i), 2.63 (m, 2H, H-30a, H-30i), 4.03 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 4.55 (br t, 2H, H-12, H-23), 4.84 (br t, 2H, H-9, H-26), 7.56, 7.57 (2dd, 4H,  $^3J(\text{H-1}, \text{H-2}) = 7.00$  Hz,  $^3J(\text{H-2}, \text{H-3}) = 8.08$  Hz, H-2, H-5, H-16, H-19), 7.71 (s, 2H, H-8, H-27 oder H-13, H-22), 7.73 (d, 4H, H-3, H-4 oder H-17, H-18), 7.73(s, 2H, H-8, H-27 oder H-13, H-22), 7.75 (d, 2H, H-3, H-4 oder H-17, H-18), 7.88 (2d, 4H, H-1, H-6, H-15, H-20), 7.95 (s, H-11, H-24), 8.07, 8.10 (2s, 4H, H-7, H-14, H-21, H-28).

**20d:**  $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 125.7 MHz):  $\delta$ [ppm] = 47.69 (C-9, C-26), 50.83 (C-12, C-23), 61.80 (C-29), 62.08 ( $-\text{CH}_3$ ), 63.03 (C-30), 114.36 (C-11, C-24), 119.04, 119.11 (C-1, C-6, C-15, C-20), 120.27, 120.29 (C-7, C-14, C-21, C-28), 120.60, 120.67 (C-8, C-13, C-22, C-27) 126.00,

126.10 (C-3, C-4, C-17, C-18), 126.68 (C-10a, C-24a), 128.17, 128.19 (C-2, C-5, C-16, C-19), 130.50, 130.51 (C-3a, C-17a), 132.38, 132.47 (C-7a, C-13a, C-21a, C-27a), 134.89, 134.91 (C-3a<sup>1</sup>, C-17a<sup>1</sup>), 135.12 (C-9a, C-25a), 137.15, 137.26, 137.30, 137.46 (C-6a, C-14b, C-20a, C-28b und C-6b, C-14a, C-20b, C-28a), 145.77 (C-10, C-25), 146.90, 146.94, 147.28 (C-8a, C-11a, C-12a, C-22a, C-23a, C-26a).

**20d:**IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3045 (C-H), 2960 (C-H), 2926 (C-H), 2848 (C-H), 1453 (C=C), 1319 (C-O).

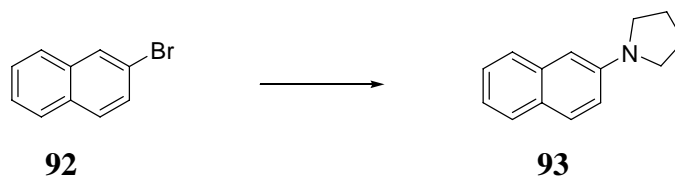
**20d:**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 248 (4.95), 264 (4.85), 312 (4.98), 382 (4.18), 404 (4.20).

**20d:**MS (70 eV) m/z (%): 764(100) [M<sup>+</sup>], 749(48) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 734 (49) [M<sup>+</sup>-2CH<sub>3</sub>].

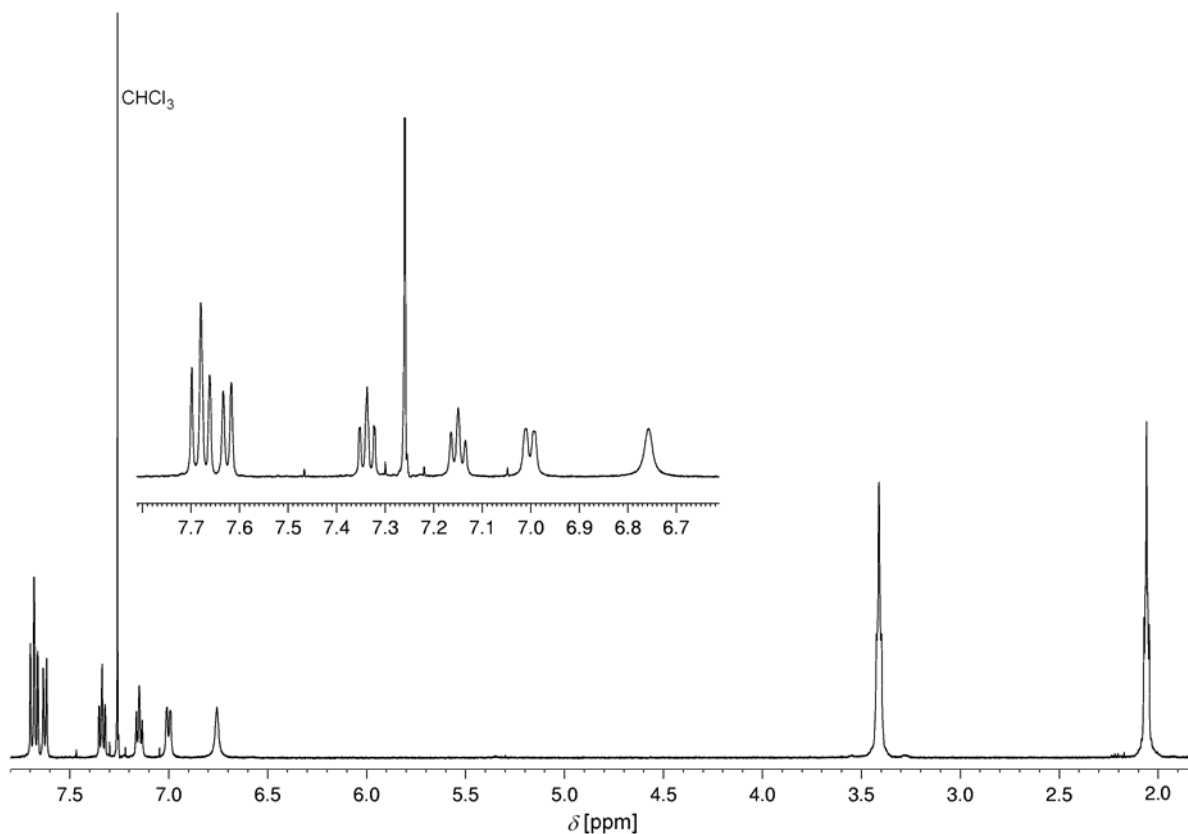
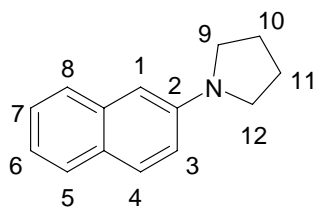
**20d:**HR-MS (70 eV): 764.2763 gefunden; 764.2715 berechnet für C<sub>58</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>.

#### 4.3.4 Synthese der Klammern mit zentraler Benzol-, „Spacer“-Einheit und terminal disubstituierten Seitenwänden 91

Synthese von 1-(Naphthalen-2-yl)-pyrrolidin (**93**)



Ein wasserfreier Schlenk Kolben wird unter Argon mit 8.8 mg  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  (0.0096 mmol), 14.9 mg *rac*-BINAP (0.024 mmol) und 6 mL frisch destilliertem Toluol beladen. Das Gemisch wird entgast, mit Argon beschickt und 15 min in einem Ölbad auf 135 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 92.3 mg NaOt-Bu (0.96 mmol), 99.3  $\mu\text{L}$  Pyrrolidin (1.2 mmol), 100 mg **92** (0.48 mmol) und 1 mL Toluol zu dem Reaktionsgemisch zugegeben. Das Gemisch wird erneut entgast, der Kolben wird mit Argon beschickt, verschlossen und 1 h in einem Ölbad auf 135 °C erhitzt. Die Lösung wird dann auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Ether verdünnt, über "Celite 545" filtriert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Zur Reinigung des öligen Rohproduktes wird eine Säulenchromatographie an Kieselgel (Fa. Fluka, 0.063-0.200 mm, Elutionsmittel Cyclohexan/Dichlormethan 5:1) durchgeführt. Es werden 70 mg **93** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten, was einer Ausbeute von 74 % entspricht.



**93:**  $^1\text{H}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$ [ppm] = 2.06 (t, 4H, H-10, H-11), 3.41 (t, 4H, H-9, H-12), 6.76 (s, 1H, H-1), 7.00 (d, 1H, H-3), 7.15, 7.34, 7.62 (d, 1H, H-6), 7.68 (t, 2H, H-3, H-4).

**93:** IR (KBr):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$  = 2962 (C-H), 1513 (C=C).

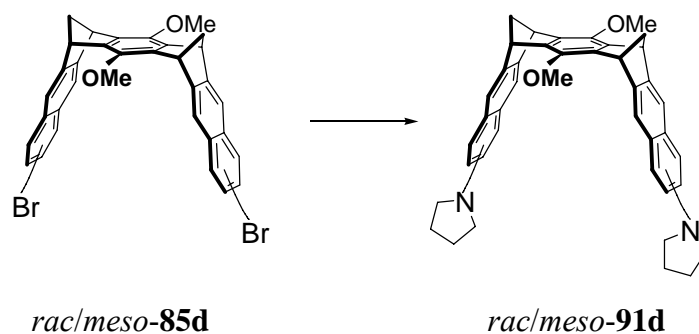
**93:** HR-MS (ESI,  $\text{CHCl}_3$ , positiver Ionenmodus) = 198.1264 gefunden; 198.1277 berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}$

**93:** MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 197 (100) [ $\text{M}^+$ ], 141 (30) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$ ], 127 (28) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{N}$ ].

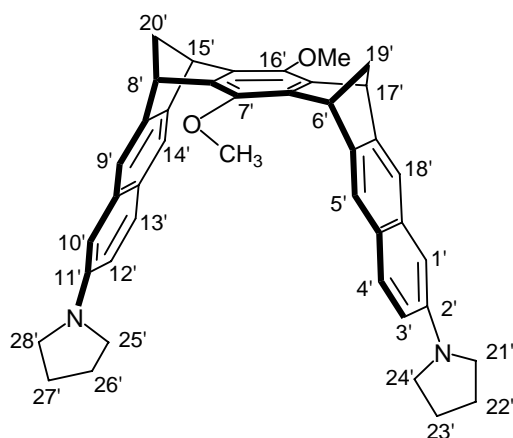
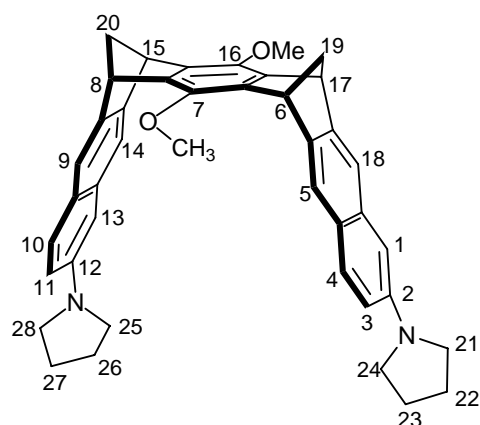
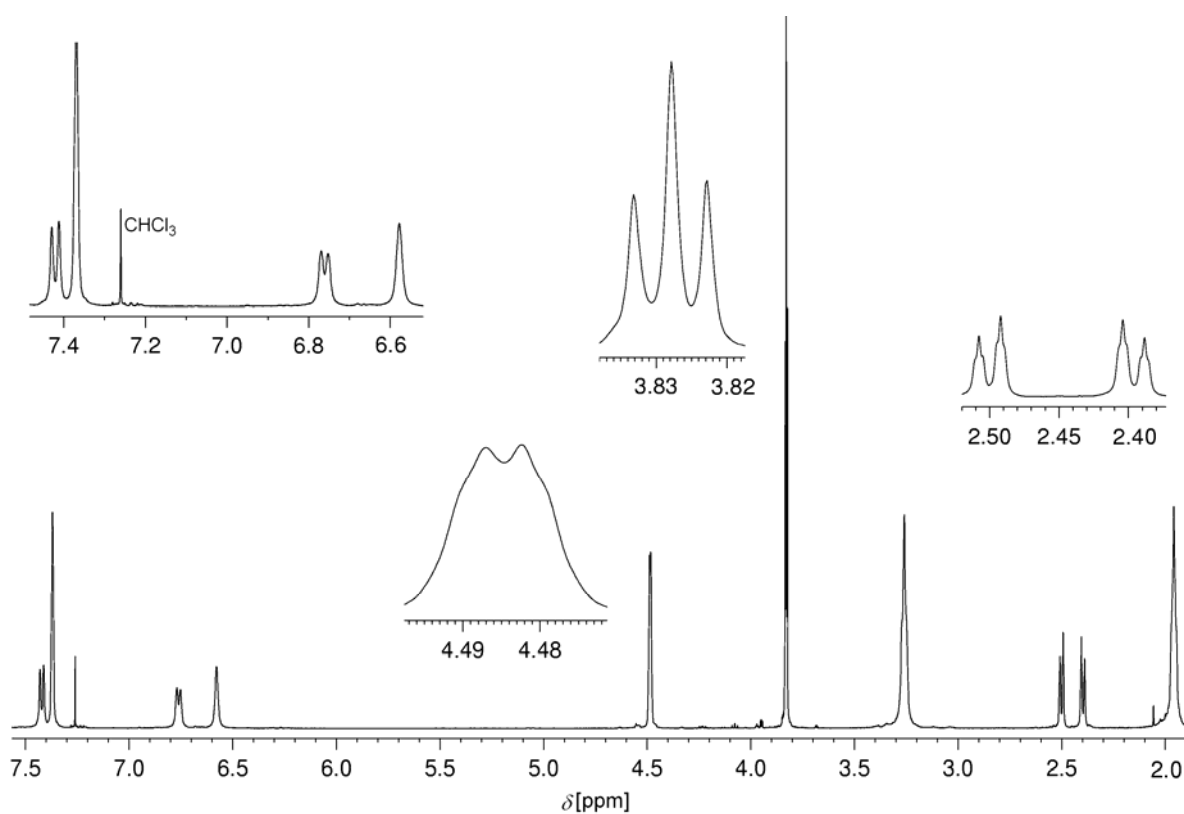
**93:** HR-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 197.1210 gefunden; 197.1204 berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}$ .



Synthese von Dipyrrolidiny-7,16-dimethoxy-(6,8,15,17)-6,8,15,17-tetrahydro-6,17:8,15-dimethanoheptacen (*rac*-**91d**, *meso*-**91d**)



Ein wasserfreier Schlenkkolben wird unter Argon mit 17.58 mg (0.0192 mmol)  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$ , 29.86 mg (0.048 mmol) *rac*-BINAP und 2.5 mL Toluol beladen. Das Gemisch wird entgast, mit Argon beschickt und 15 min in einem Ölbad auf 135 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 184.53 mg (1.92 mmol) NaOt-Bu, 170.66 mg (2.4 mmol) Pyrrolidin, 300 mg (0.48 mmol) **85d** (*meso/rac* = 3:2) und 5.5 mL Toluol zu dem Reaktionsgemisch zugegeben. Das Gemisch wird erneut entgast, der Kolben wird mit Argon beschickt, verschlossen und 1 h in einem Ölbad auf 135 °C erhitzt. Die Lösung wird dann auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Ether verdünnt, über "Celite 545" filtriert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Zur weiteren Reinigung des öligen Rohproduktes wird eine Säulenchromatographie an Kieselgel (Fa. Fluka, 0.063-0.200 mm, Elutionsmittel Cyclohexan/Ethylacetat 5:1) durchgeführt. Es werden 203 mg (0.34 mmol) der Klammer **91d** in Form eines farblosen Feststoffs, Smp. 155 °C, erhalten. Die Ausbeute entspricht 70 %. Das *meso/rac* Verhältnis wurde aus der Intensität der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale bei  $\delta = 3.822$ , 3.828 und 3.833 ppm, die *meso*-**91d** (zwei Signale bei  $\delta = 3.822$ , 3.833 ppm) bzw. *rac*-**91d** (ein Signal bei  $\delta = 3.828$  ppm) zuzuordnen sind, zu (1:1) ermittelt.

opt. akt.-**91d***meso*-**91d**

**91d:**  $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$ [ppm] = 1.96 (s, 8H, H-22, H-22', H-23, H-23', H-26, H-26', H-27, H-27'), 2.39(br dt, 2H,  $^2J(\text{H-19i}, \text{H-19a})=7.15\text{Hz}$ , H-19a, H-19'a, H-20a, H-20'a), 2.49 (br dt, 2H, H-19i, H-19'i, H-20i, H-20'i), 3.26 (s, 8H, H-21, H-21', H-24, H-24', H-25, H-25', H-28, H-28'), 3.822, 3.828, 3.833 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 4.48 (2 br t, 4H, H-6, H-6', H-8, H-8', H-15, H-15', H-17, H-17'), 6.58 (s, 2H, H-1, H-1', H-10', H-13), 6.76 (d, 2H,  $^3J(\text{H-10}, \text{H-11})=8.8\text{Hz}$ , H-3, H-3', H-11, H-12'), 7.39 (s, 4H, H-5, H-5', H-9, H-9', H-14, H-14', H-18, H-18'), 7.42 (d, 2H, H-4, H-4', H-10, H-13').

**91d:**  $^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ , 125.7 MHz):  $\delta$ [ppm] = 25.47 (C-22, C-22', C-23, C-23', C-26, C-26', C-27, C-27'), 47.44, 47.79, 47.80 (C-6, C-6', C-8, C-8', C-15, C-15', C-17, C-17'), 47.98 (C-21, C-21', C-24, C-24', C-25, C-25', C-28, C-28'), 61.36, 61.40, 61.43 ( $-\text{CH}_3$ ), 63.90 (C-19, C-19', C-20, C-20'), 106.22 (C-1, C-1', C-10', C-13), 114.46 (C-3, C-3', C-11, C-12'), 118.05, 119.24, 119.26 (C-5, C-5', C-9, C-9', C-14, C-14', C-18, C-18'), 124.42, 128.40, 133.91 (C-4, C-4', C-10, C-13'), 139.73, 139.82, 140.16, 140.26 (C-6a, C-6a', C-7a, C-7a', C-15a, C-15a', C-16a, C-16a'), 142.74 (C-8a', C-9a', C-13a, C-14a, C-17a, C-17a', C-18a, C-18a'), 145.24, 145.35, 145.46 (C-7, C-7', C-16, C-16'), 146.03 (C-2, C-2', C-11', C-12), 147.72 (C-4a, C-4a', C-5a, C-5a', C-8a, C-9a, C-13a', C-14a').

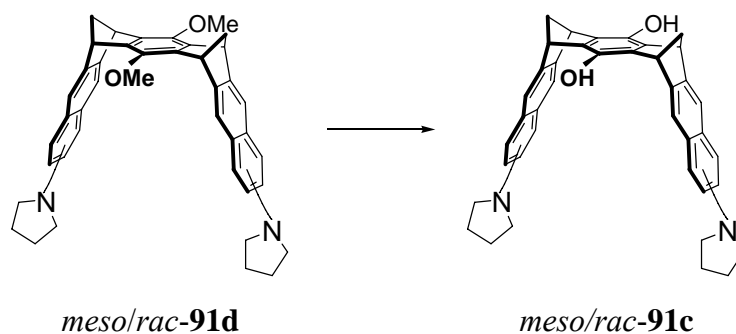
**91d:** IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3054 (C-H), 2963 (C-H), 2932 (C-H), 2896 (C-H), 2827 (C-H), 1618 (C=C), 1515 (C=C), 1484 (C=C), 1377 (C-H), 1282 (C-O).

**91d:** UV/Vis (Benzol):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\lg \varepsilon$ ) = 268 (4.43), 294 (4.18), 307 (4.26), 356 (3.73).

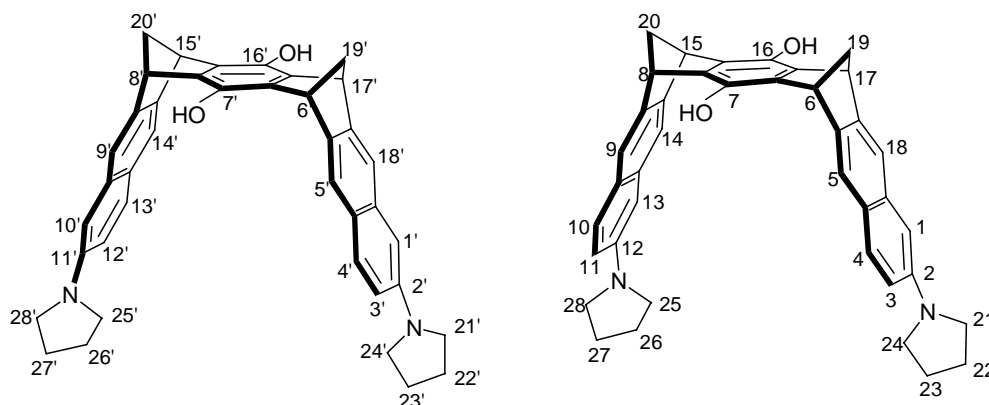
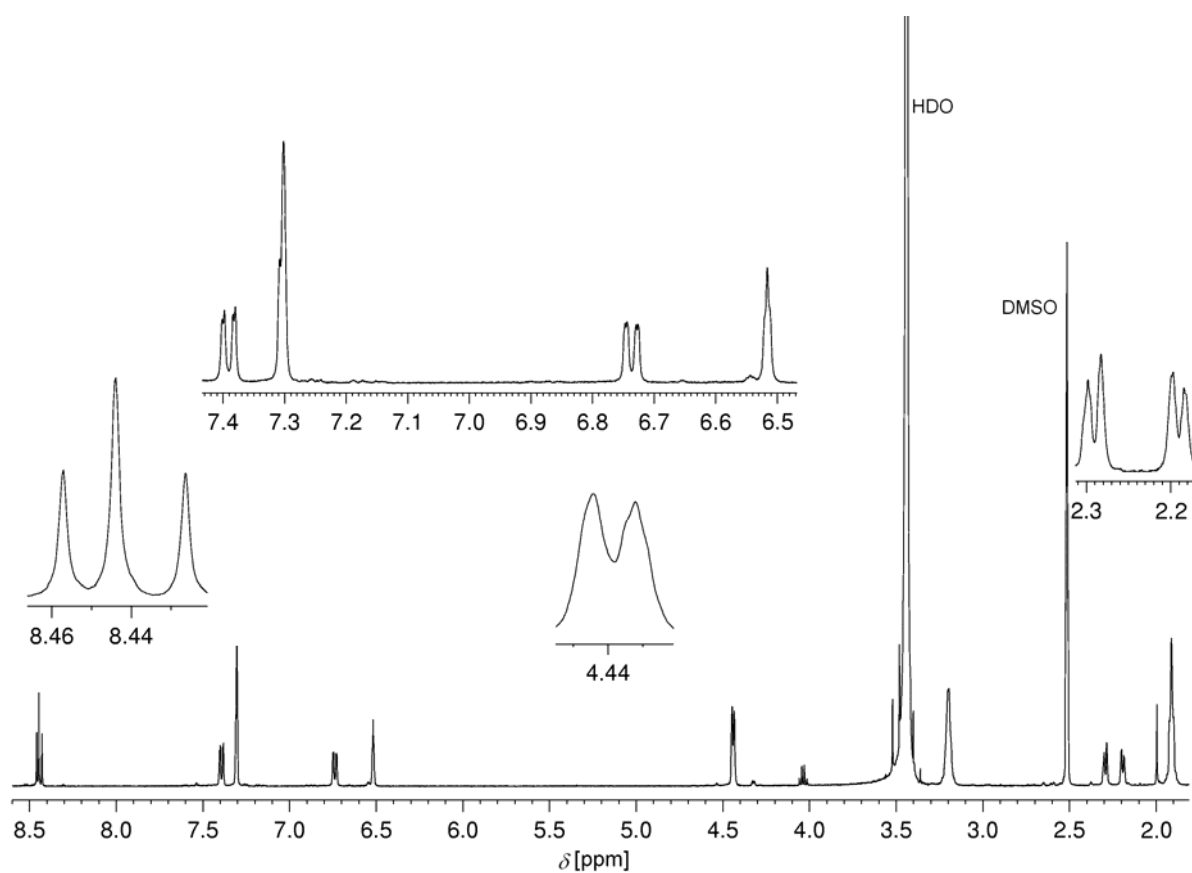
**91d:** MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 604 (100) [ $\text{M}^+$ ], 589 (22) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 574 (20) [ $\text{M}^+ - 2\text{CH}_3$ ].

**91d:** HR-MS (ESI, Methanol, positiver Ionenmodus): 605.3134 gefunden; 605.3163 berechnet für  $\text{C}_{42}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_2$ .

Synthese von Dipyrrolidinyl-7,16-dihydroxy-(6,8,15,17)-6,8,15,17-tetrahydro-6,17:8,15-dimethanoheptacen (*rac*-**91c**, *meso*-**91c**)



Eine auf 0 °C gekühlte Lösung aus 100 mg (0.17 mmol) **91d** (*meso/rac* = 1:1) in 25 mL trockenem Dichlormethan wird mit 5 mL (5.00 mmol) einer BBr<sub>3</sub>-Lösung (1.0 M in Dichlormethan) versetzt, wobei sich die Lösung braun-rot verfärbt. Die Reaktionsmischung lässt man langsam im Dewar auftauen. Nach einer Reaktionszeit von 24 h gießt man die Lösung auf 20 mL Eiswasser, wobei sich die organische Phase entfärbt. Die wässrige Phase wird mit verdünnter NaOH Lösung neutralisiert. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Die 117 mg des grau-grünen Rohproduktes werden mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Fa. Fluka 0.063-0.2 mm, Elutionsmittel: Cyclohexan/Ethylacetat 5:1, Ethylacetat) aufgereinigt. Man erhält 70 mg (0.12 mmol) **91c** als hellgrauen Feststoff, Smp. > 300 °C. Die Ausbeute beträgt 71 %. Das *meso/rac* Verhältnis wurde aus der Intensität der <sup>1</sup>H-NMR-Signale bei  $\delta$  = 8.43, 8.44 und 8.46 ppm, die *meso*-**91c** (zwei Signale bei  $\delta$  = 8.43, 8.46 ppm) bzw. *rac*-**91c** (ein Signal bei  $\delta$  = 8.44 ppm) zuzuordnen sind, zu (1:1) ermittelt.

opt. akt.-**91c***meso*-**91c**

**91c:**  $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{DMSO-}d_6$ , 500 MHz):  $\delta$ [ppm] = 1.91 (bs, 16H, H-22, H-23, H-26, H-27, H-22', H-23', H-26', H-27'), 2.19 (br dt, 4H, H-19a, H-20a, H-19'a, H-20'a), 2.29 (br dt, 4H, H-19i, H-20i, H-19'i, H-20'i), 3.19 (br s, 16H, H-21, H-24, H-25, H-28, H-21', H-24', H-25', H-28'), 4.43, 4.44 (2 br t, 8H, H-6, H-8, H-15, H-17, H-6', H-8', H-15', H-17'), 6.52 (br s, 4H, H-1, H-13, H-1', H-10'), 6.73 (d, 4H, H-3, H-11, H-3', H-12'), 7.30 (s, 8H, H-5, H-9, H-14, H-18, H-5', H-9', H-14', H-18'), 7.39 (d, 4H, H-4, H-10, H-4', H-13'), 8.43, 8.44, 8.46 (3 s, 2H, -OH).

**91c:**  $^{13}\text{C}$ -NMR(DMSO- $d_6$ , 125.7 MHz):  $\delta$ [ppm] = 24.95 (C-22, C-23, C-26, C-27, C-22', C-23', C-26', C-27'), 47.44 (C-21, C-24, C-25, C-28, C-21', C-24', C-25', C-28'), 46.06, 46.43, 46.46 (C-6, C-8, C-15, C-17, C-6', C-8', C-15', C-17'), 63.45, 63.54 (C-19, C-19', C-20, C-20'), 105.54, 105.59 (C-1, C-13, C-1', C-10'), 114.06 (C-3, C-11, C-3', C-12'), 117.48, 117.53, 118.78, 118.85 (C-5, C-9, C-14, C-18, C-5', C-9', C-14', C-18'), 123.47, 123.51 (C-4a, C-9a, C-4'a, C-13'a), 128.18 (C-4, C-10, C-4', C-13'), 133.18 (C-13a, C-18a, C-10'a, C-18'a), 138.64, 138.74, 138.84 (C-7, C-16, C-7', C-16'), 133.94, 133.99, 134.34, 134.42 (C-6a, C-7a, C-15a, C-16a, C-6'a, C-7'a, C-15'a, C-16'a), 142.53, 142.58 (C-5a, C-8a, C-5'a, C-14'a), 145.35 (C-2, C-12, C-2', C-11'), 147.72, 147.76 (C-14a, C-17a, C-9'a, C-17'a).

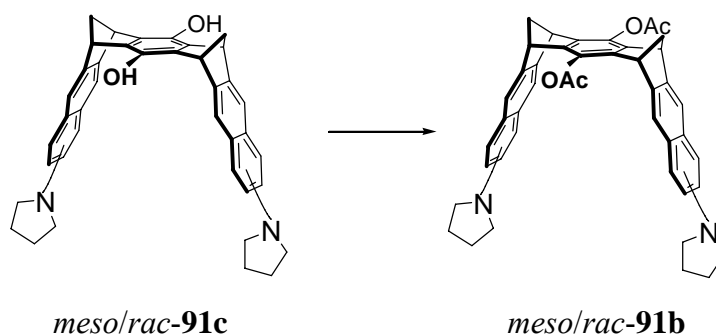
**91c:** IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3363 (O-H), 2965 (C-H), 2930 (C-H), 2851 (C-H), 1616 (C=C), 1514 (C=C), 1486 (C=C), 1375 (O-H).

**91c:** UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 264 (4.70), 302 (4.47), 360 (3.89).

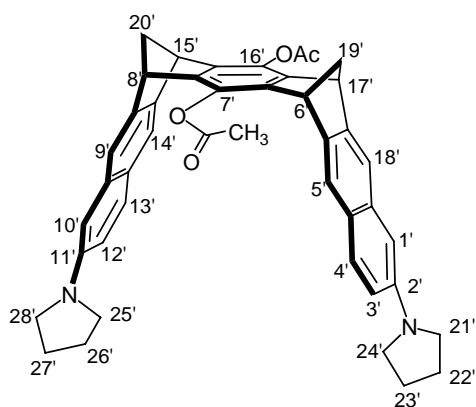
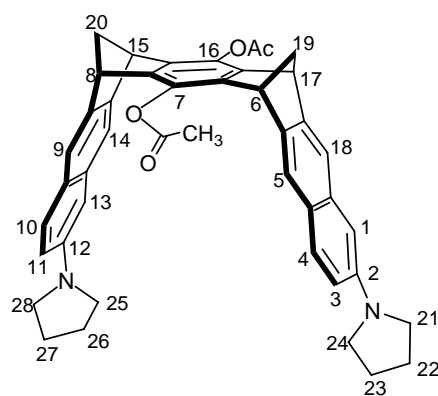
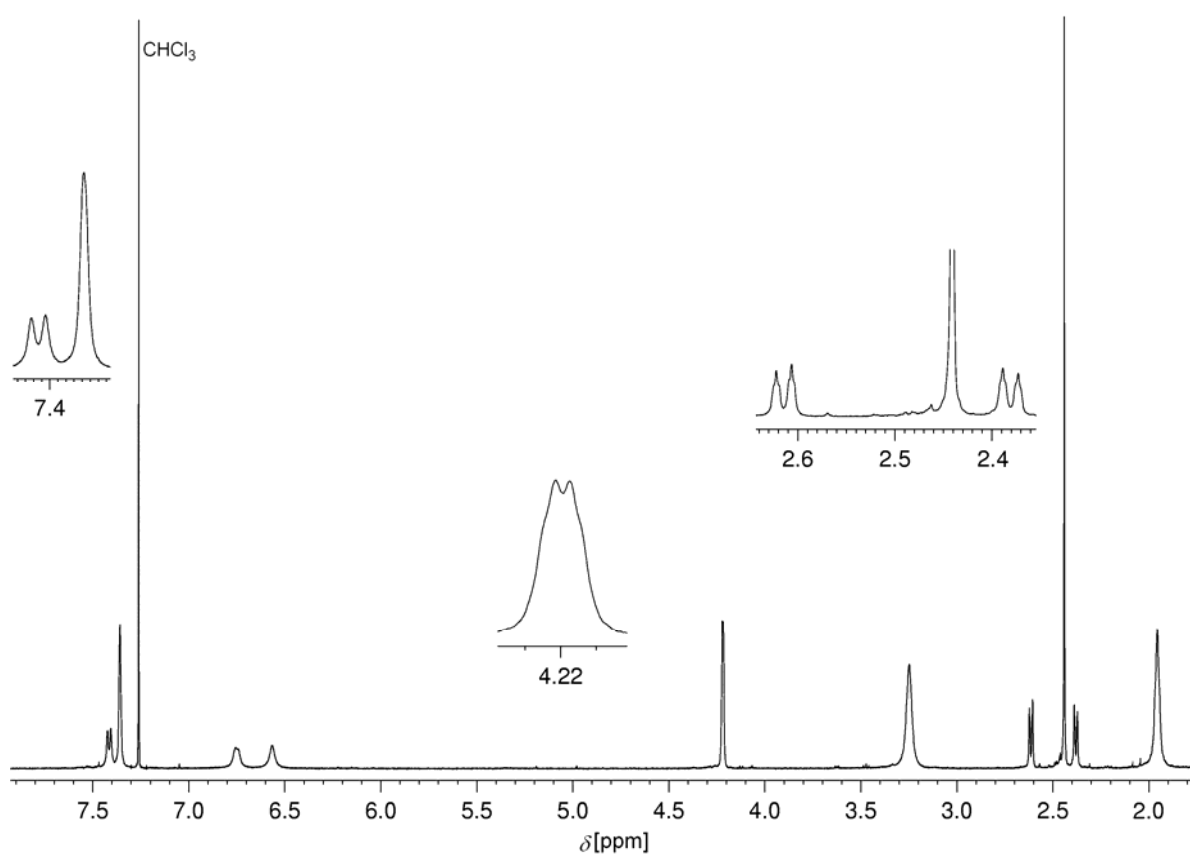
**91c:** MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 576 (100) [ $\text{M}^+$ ].

**91c:** HR-MS (ESI, Methanol, positiver Ionenmodus): 577.2821 gefunden; 577.2850 berechnet für  $\text{C}_{40}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_2$ .

Synthese von Dipyrrolidinyl-7,16-diacetoxy-(6,8,15,17)-6,8,15,17-tetrahydro-6,17:8,15-dimethanoheptacen (*rac*-**91b**, *meso*-**91b**)



60 mg (0.104 mmol) des Hydrochinons **91c** (*meso/rac* = 1:1) werden unter Argon in 14 mL trockenem Pyridin gelöst und mit 1.13 mL (11.95 mmol) frisch destilliertem Essigsäureanhydrid versetzt. Die grün gefärbte Lösung wird für 24 h gerührt und anschließend in 50 mL Eiswasser eingegossen. Der farblose Niederschlag wird über eine G4-Fritte vom Lösungsmittel befreit, mehrmals mit Wasser gewaschen und nachfolgend im Exsikkator über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Säulenchromatographie an Kieselgel (Elutionsmittel Cyclohexan/Ethylacetat 3:1) liefert 34 mg (0.052 mmol) des Diesters **91b** als farblosen Feststoff, Smp. > 220 °C. Die Ausbeute beträgt 50 %.

opt. akt.-**91b***meso*-**91b**

**91b**:  $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$ [ppm] = 1.96 (s, 8H, H-22, H-22', H-23, H-23', H-26, H-26', H-27, H-27'), 2.38 (br dt, 2H,  $^2J(\text{H-19i}, \text{H-19a})=7.15\text{Hz}$ , H-19a, H-19'a, H-20a, H-20'a), 2.44 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.61 (br dt, 2H, H-19i, H-19'i, H-20i, H-20'i), 3.25 (s, 8H, H-21, H-21', H-24, H-24', H-25, H-25', H-28, H-28'), 4.22 (2 br t, 4H, H-6, H-6', H-8, H-8', H-15, H-15', H-17, H-17'), 6.57 (s, 2H, H-1, H-1', H-10', H-13), 6.75 (d, 2H,  $^3J(\text{H-10}, \text{H-11})=8.65\text{ Hz}$ , H-3, H-3', H-11, H-12'), 7.36 (s, 4H, H-5, H-5', H-9, H-9', H-14, H-14', H-18, H-18'), 7.42 (d, 2H, H-4, H-4', H-10, H-13').



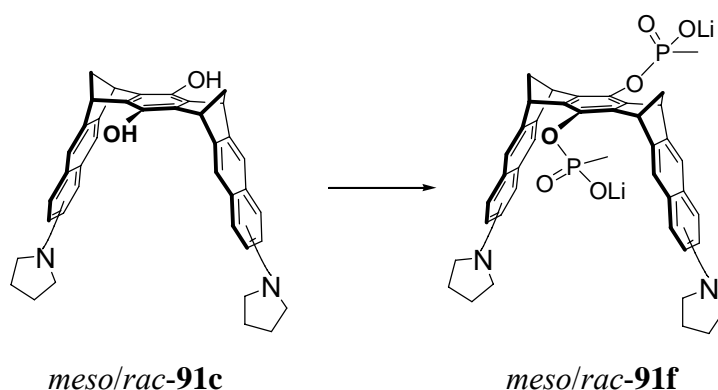
**91b:**  $^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ , 125.7 MHz):  $\delta$ [ppm] = 21.04 ( $-\text{CH}_3$ ), 25.42 (C-22, C-22', C-23, C-23', C-26, C-26', C-27, C-27'), 47.96 (C-21, C-21', C-24, C-24', C-25, C-25', C-28, C-28'), 47.98, 48.30, 48.32 (C-6, C-6', C-8, C-8', C-15, C-15', C-17, C-17'), 64.70, 64.73 (C-19, C-19', C-20, C-20'), 106.30 (C-1, C-1', C-10', C-13), 114.70 (C-3, C-3', C-11, C-12'), 118.81, 119.24, 120.00 (C-5, C-5', C-9, C-9', C-14, C-14', C-18, C-18'), 124.61, 128.59, 133.85 (C-4, C-4', C-10, C-13'), 137.05, 137.16, 137.27 (C-7, C-7', C-16, C-16'), 140.68, 140.78, 141.05, 141.18 (C-6a, C-6a', C-7a, C-7a', C-15a, C-15a', C-16a, C-16a'), 146.11, 146.39 (C-9a', C-10a', C-13a, C-14a, C-17a, C-17a', C-18a, C-18a', C-2, C-2', C-11', C-12, C-4a, C-4a', C-5a, C-5a', C-8a, C-9a, C-13a', C-14a'), 168.91, 168.95, 168.98 (C=O).

**91b:** IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2965 (C-H), 2930 (C-H), 2848 (C-H), 1768 (C=O), 1618 (C=C), 1514 (C=C), 1202 (C-O), 1172 (C-O).

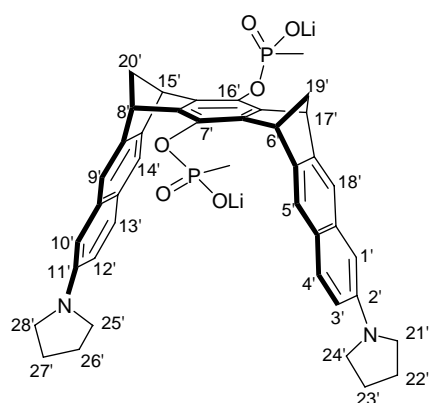
**91b:** UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 251 (4.70), 306 (4.12), 360 (3.66).

**91b:** HR-MS (70 eV):  $m/z$  = 660.2980 gefunden; 660.2988 berechnet für  $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4$ .

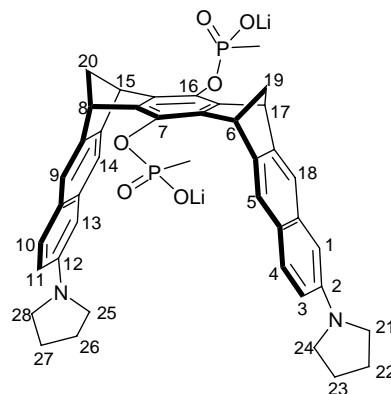
Synthese des Lithiumsalzes der diphosphonat-dipyrrolidino-substituierten-Klammer (*rac*-**91f**, *meso*-**91f**)



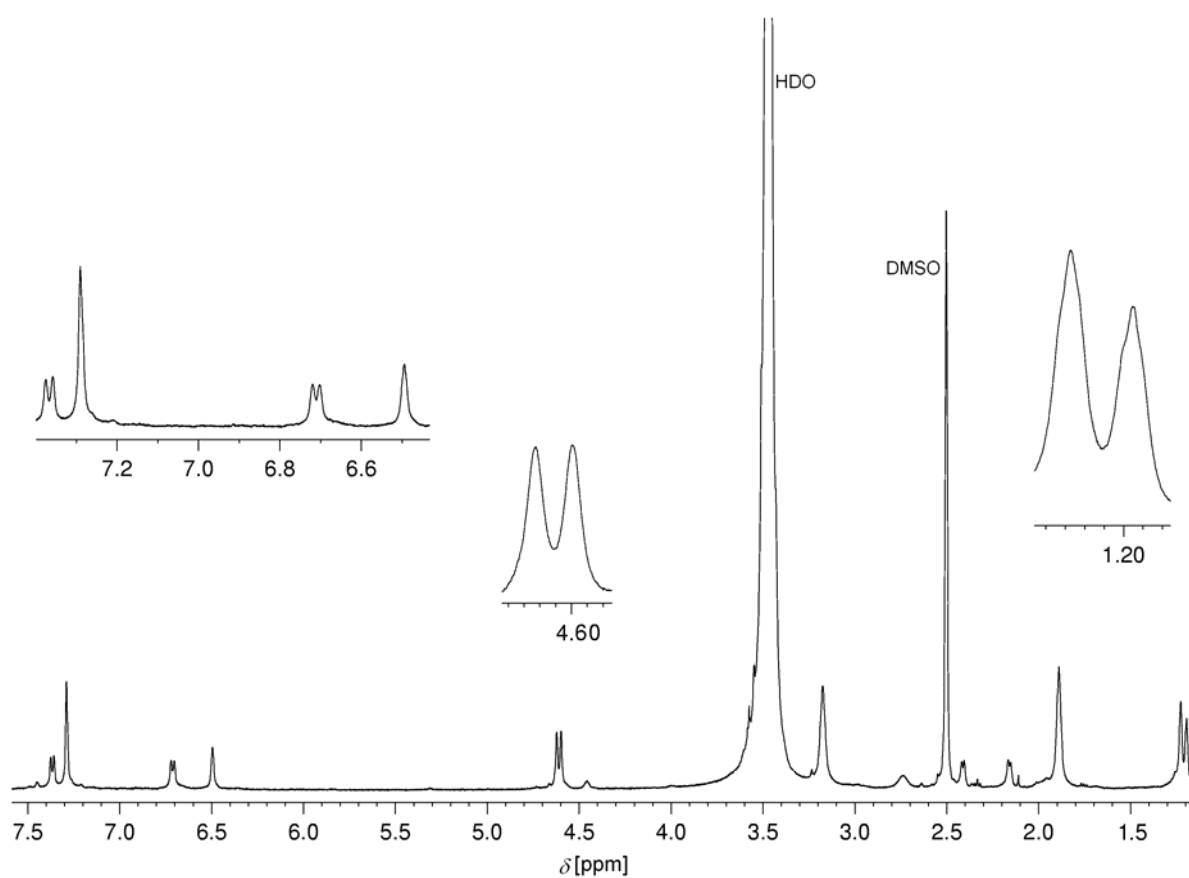
110 mg (0.191 mmol) des Hydrochinons **91c** (*meso/rac* = 1:1) und 67 mg (0.50 mmol) Methylphosphonsäuredichlorid werden unter Argon in trockenem THF gelöst. Die auf 0 °C gekühlte Reaktionsmischung wird tropfenweise mit 67  $\mu$ L (0.50 mmol) Triethylamin versetzt, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Nach 1 h wird die Kühlung entfernt und die Reaktionsmischung noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der farblose Niederschlag wird durch Filtration unter Argon entfernt und das Filtrat mit 3 mL 2.5%iger HCl versetzt. Das Reaktionsgemisch wird am Rotationsverdampfer eingeeengt und erneut in 100 mL Dichlormethan suspendiert. Eine Lösung aus LiOH·H<sub>2</sub>O in Methanol wird tropfenweise dazugegeben, bis die saure Lösung schwach basisch reagiert. Nach 2 h rühren wird die Lösung abfiltriert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Die 190 mg des erhaltenen Rohproduktes werden in Ethanol gelöst und es wird soviel Aceton dazugegeben, bis ein farbloser Feststoff (Hauptbestandteil LiCl) ausfällt. Die Lösung wird abfiltriert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 100 mg (0.134 mmol) **91f** als leicht braunen Feststoff, Smp. > 300 °C. Die Ausbeute beträgt 70 %.



opt. akt.-91f



meso-91f



**91f:**  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO-}d_6$ , 500 MHz):  $\delta$  [ppm] = 1.21 (br d, 12H,  $^2J(\text{P}, \text{CH}_3) = \text{Hz}$ ,  $-\text{CH}_3$ ), 1.89 (bs, 16H, H-22, H-23, H-26, H-27, H-22', H-23', H-26', H-27'), 2.16 (d, 4H, H-19a, H-20a, H-19'a, H-20'a), 2.41 (d, 4H, H-19i, H-20i, H-19'i, H-20'i), 3.18 (bs, 16H, H-21, H-24, H-25, H-28, H-21', H-24', H-25', H-28'), 4.60, 4.62 (2s, 8H, H-6, H-8, H-15, H-17, H-6', H-8', H-15', H-17'), 6.49 (bs, 4H, H-1, H-13, H-1', H-10'), 6.71 (d, 4H, H-3, H-11, H-3', H-12'), 7.29 (s, 8H, H-5, H-9, H-14, H-18, H-5', H-9', H-14', H-18'), 7.37 (d, 4H, H-4, H-10, H-4', H-13').

**91f:**  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 125 MHz):  $\delta$ [ppm] = 15.03 (d,  $-\text{CH}_3$ ), 25.44 (C-22, C-23, C-26, C-27, C-22', C-23', C-26', C-27'), 47.97 (C-21, C-24, C-25, C-28, C-21', C-24', C-25', C-28'), 48.02, 48.05, 48.40, 48.45 (C-6, C-8, C-15, C-17, C-6', C-8', C-15', C-17'), 64.39, 64.48 (C-19, C-19', C-20, C-20'), 106.06 (C-1, C-13, C-1', C-10'), 114.52 (C-3, C-11, C-3', C-12'), 118.26, 119.53 (C-5, C-9, C-14, C-18, C-5', C-9', C-14', C-18'), 124.04, 124.07 (C-4a, C-9a, C-4'a, C-13'a), 128.68 (C-4, C-10, C-4', C-13'), 133.68 (C-13a, C-18a, C-10'a, C-18'a), 138.14 (C-7, C-16, C-7', C-16'), 140.22, 140.31, 140.60, 140.71 (C-6a, C-7a, C-15a, C-16a, C-6'a, C-7'a, C-15'a, C-16'a), 143.44, 143.49 (C-5a, C-8a, C-5'a, C-14'a), 145.82 (C-2, C-12, C-2', C-11'), 148.58, 148.62 (C-14a, C-17a, C-9'a, C-17'a).

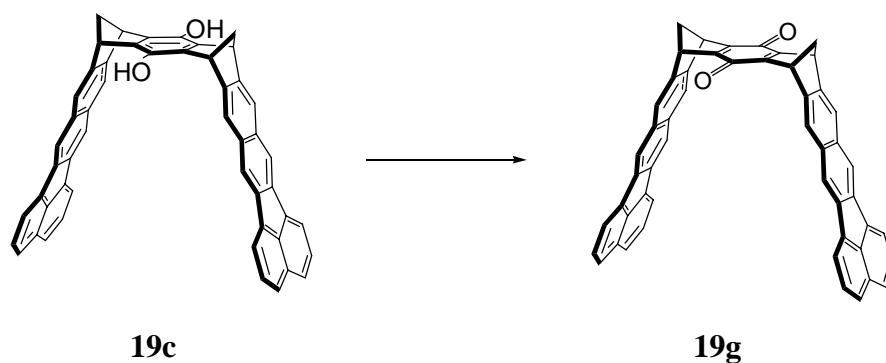
**91f:** IR (KBr):  $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2970 (C-H), 2866 (C-H), 1281 (P=O), 1185 (P-O).

**91f:** UV/Vis (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\lg \varepsilon$ ) = 210 (4.47), 248 (4.59), 297 (4.17), 354 (3.78).

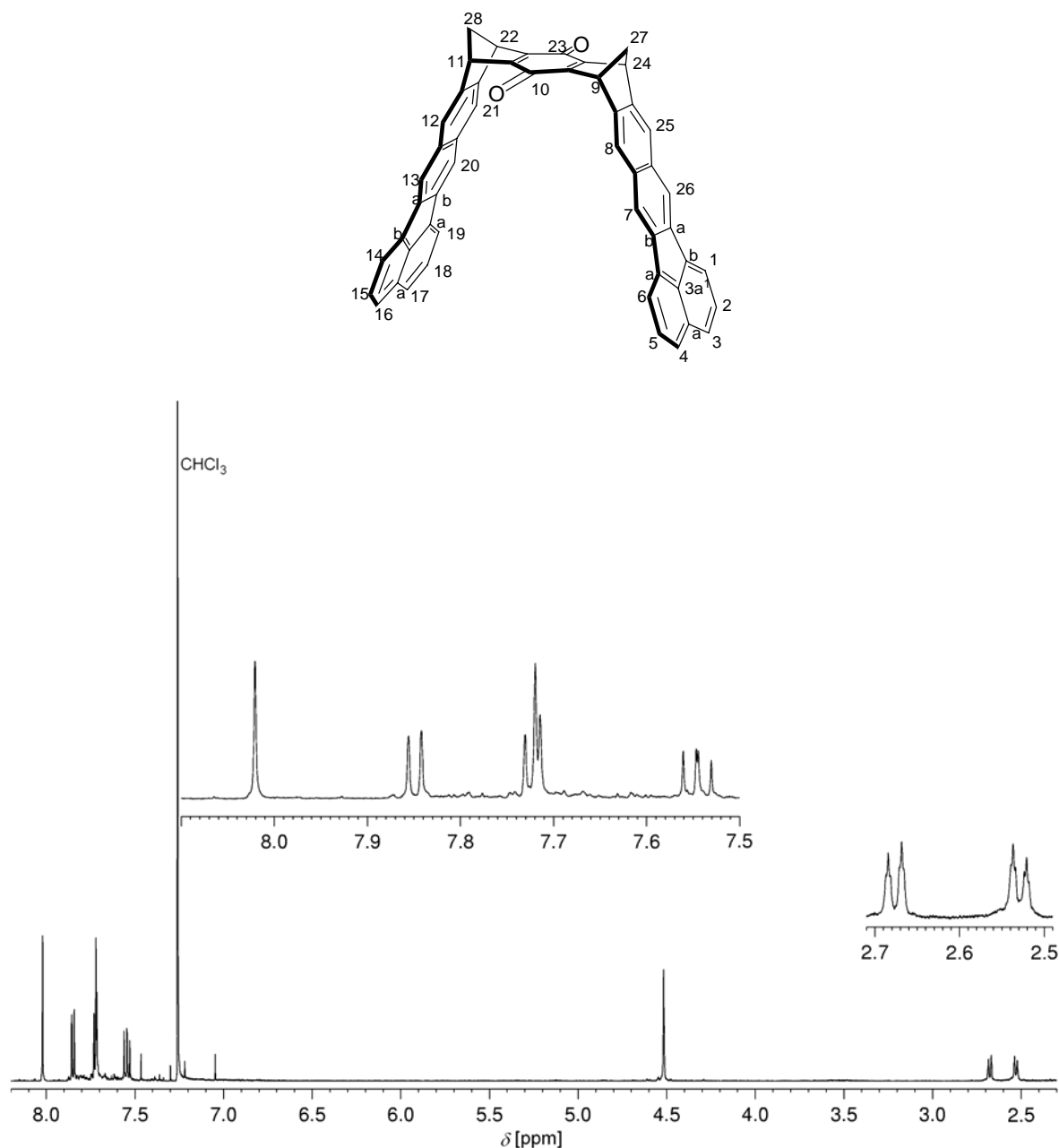
**91f:** MS (ESI, negativer Ionenmodus)  $m/z$ : 366.1220 gefunden; 366.1265 berechnet für  $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$ .

### 4.3.5 Synthese der Chinon-Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammer **19g** und des strukturverwandten Chinons **83g**

Synthese der Chinon-Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammer (**19g**)



20 mg (0.0291 mmol) **19c** werden in 10 mL Dichlormethan suspendiert und bei Raumtemperatur unter Rühren mit 15 mg (0.0637 mmol) DDQ versetzt, wobei sich die Lösung grün verfärbt. Nach einer Reaktionszeit von 10 min wird die Lösung am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der dunkelbraune Rückstand wird über Kieselgel (Elutionsmittel Chloroform) filtriert. Man erhält 14 mg des Chinons **19g** als dunkelvioletten Feststoff, Smp. > 300 °C. Die Ausbeute beträgt 70 %.



**19g:**  $^1\text{H}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$ [ppm] = 2.53 (br dt, 2H,  $^2J(\text{H-27i}, \text{H-27a}) = 8.40$  Hz, H-27i, H-28i), 2.68 (br dt, 2H, H-27a, H-28a), 4.52 (br t, 4H, H-9, H-11, H-22, H-24), 7.55 (dd, 4H,  $^3J(\text{H-1}, \text{H-2}) = 6.85$  Hz,  $^3J(\text{H-2}, \text{H-3}) = 8.00$  Hz, H-2, H-5, H-15, H-18), 7.72 (d, 4H, H-3, H-4, H-16, H-17), 7.72 (s, 4H, H-8, H-12, H-21, H-25), 7.85 (d, 4H, H-1, H-6, H-14, H-19), 8.02 (s, 4H, H-7, H-13, H-20, H-26).

**19g:**  $^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ , 125.7 MHz):  $\delta$ [ppm] = 47.79 (C-9, C-11, C-22, C-24), 66.33 (C-27, C-28), 119.26 (C-1, C-6, C-11, C-19), 120.31 (C-7, C-13, C-20, C-26), 122.63 (C-8, C-12, C-21, C-25), 126.21 (C-3, C-4, C-16, C-17), 128.16 (C-2, C-5, C-15, C-18), 130.43 (C-3a),

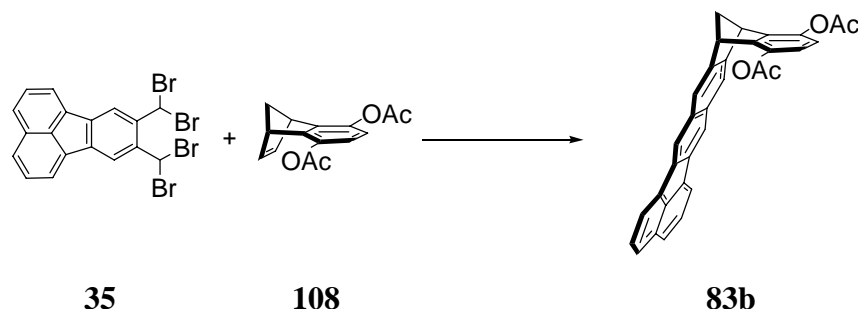
132.12 (C-7a, C-12a, C-20a, C-25a), 134.80 (C-3a<sup>1</sup>, C-16a<sup>1</sup>), 136.88 (C-6a, C-13b, C-19a, C-26b), 137.91 (C-6b, C-13a, C-19b, C-26a), 144.32 (C-8a, C-11a, C-21a, C-24a), 156.91 (C-9a, C-10a, C-22a, C-23a), 181.18 (C-10, C-23).

**19g:**IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3006 (C-H), 2957 (C-H), 2923 (C-H), 2853 (C-H), 1636 (C=O), 1564 (C=C).

**19g:**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): $\lambda_{\max}$  [nm] (lg  $\varepsilon$ ) = 244 (4.53), 297 (4.44), 309 (4.55), 355 (3.47), 376 (3.72), 398 (3.77), 470 (2.98).

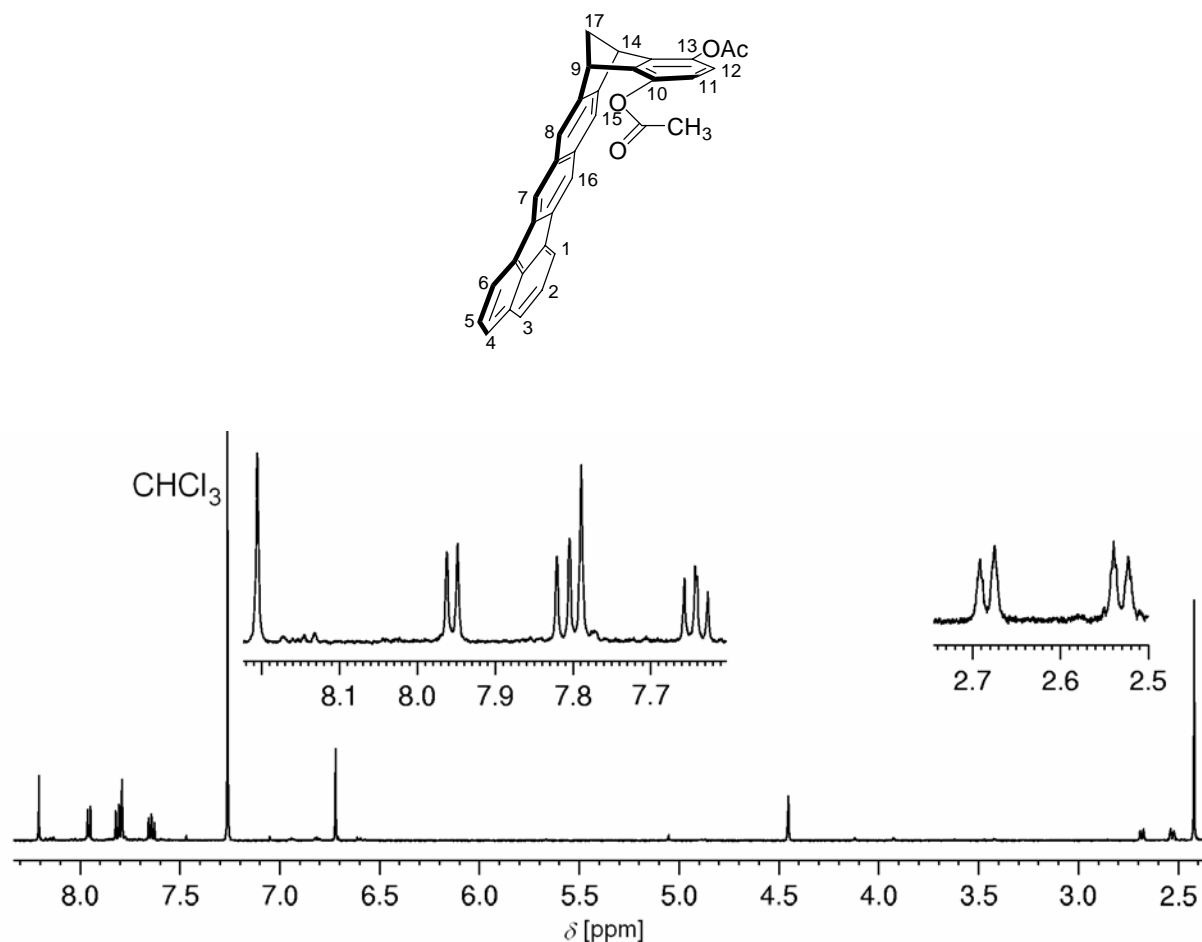
**19g:** MS (70 eV) m/z (%) = 684 (85) [M<sup>+</sup>], 686 (100) [M<sup>+</sup>+2H].

**19g:**HR-MS (70 eV) = 686.1651 gefunden; 686.2246 berechnet für C<sub>52</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>.

Synthese des Diacetat-Benzo-[*k*]-fluoranthren-Derivats (**83b**)

Eine Mischung aus 214 mg (0.83 mmol) **108**, 1.53 g (2.8 mmol) **35**, 2.62 g (17.48 mmol) NaI, 0.57 g (5.69 mmol) wasserfreiem  $\text{CaCO}_3$  und 20 mL DMF wird unter Argon bei Raumtemperatur gerührt. Nach 30 min wird die Suspension unter Vakuum bei 100 mbar weitere 5 h bei 55 °C gerührt. Das Vakuum wird mittels einer Membranpumpe mit vorgeschalteter KOH-Säule eingestellt. Nach beendeter Reaktion wird die dunkelrote Reaktionsmischung auf 120 g Eis gegossen. Das entstandene Gemisch wird mit kleinen Mengen gesättigter  $\text{NaHSO}_3$  Lösung von dunkelrot nach gelb entfärbt. Die Lösung wird in einen Scheidetrichter überführt und drei Mal mit je 100 mL Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über einer G-3 Glasfritte von den Calciumsalzen getrennt und zwei Mal mit je 100 mL  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und zwei Mal mit je 100 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird durch Säulenchromathographie an Kieselgel (Elutionsmittel Cyclohexan/Ethylacetat 3:1) in seine Komponenten aufgetrennt. Es werden so 150 mg (0.31 mmol) **83b** in Form eines hellgelben Feststoffs, Smp. 201 °C, erhalten. Die Ausbeute beträgt 38 %.





**83b:**  $^1\text{H}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$ [ppm] = 2.42 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.53(br dt, 1H,  $^2J(\text{H-17i}, \text{H-17a}) = 8.00\text{ Hz}$ , H-17i), 2.68 (br dt, 1H, H-17a), 4.45 (br t, 2H, H-9, H-14), 6.72 (s, 2H, H-11, H-12), 7.64 (dd, 2H,  $^3J(\text{H-1}, \text{H-2}) = 7\text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H-2}, \text{H-3}) = 8\text{ Hz}$ , H-2, H-5), 7.79(s, 2H, H-8, H-15), 7.81(d, 2H, H-3, H-4), 7.95(d, 2H, H-1, H-6), 8.2(s, 2H, H-7, H-16).

**83b:**  $^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ , 125.7 MHz):  $\delta$ [ppm] = 21.14 ( $-\text{CH}_3$ ), 48.86 (C-9, C-14), 64.29 (C-17), 119.17 (C-1, C-6), 120.30 (C-11, C-12), 120.53 (C-7, C-16), 121.65 (C-8, C-15), 126.13 (C-3, C-4), 128.27 (C-2, C-5), 130.57 (C-3a), 132.44 (C-7a, C-15a), 134.99 (C-3a<sup>1</sup>), 137.30 (C-6a, C-16b), 137.60 (C-6b, C-16a), 142.46 (C-10, C-13), 142.83 (C-9a, C-13a), 145.91 (C-8a, C-14a), 169.07 (C=O).

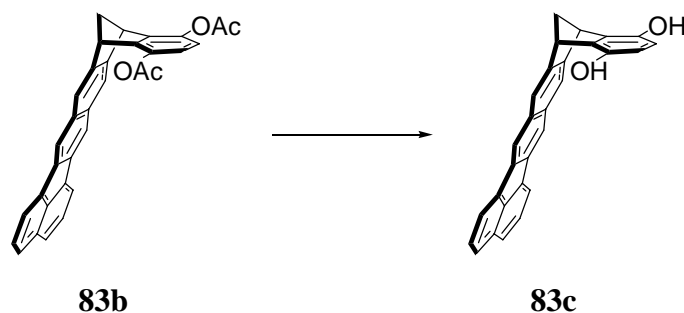
**83b:** IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3040 (C-H), 3002 (C-H), 2939 (C-H), 2872 (C-H), 1759 (C=O), 1187 (C-O).

---

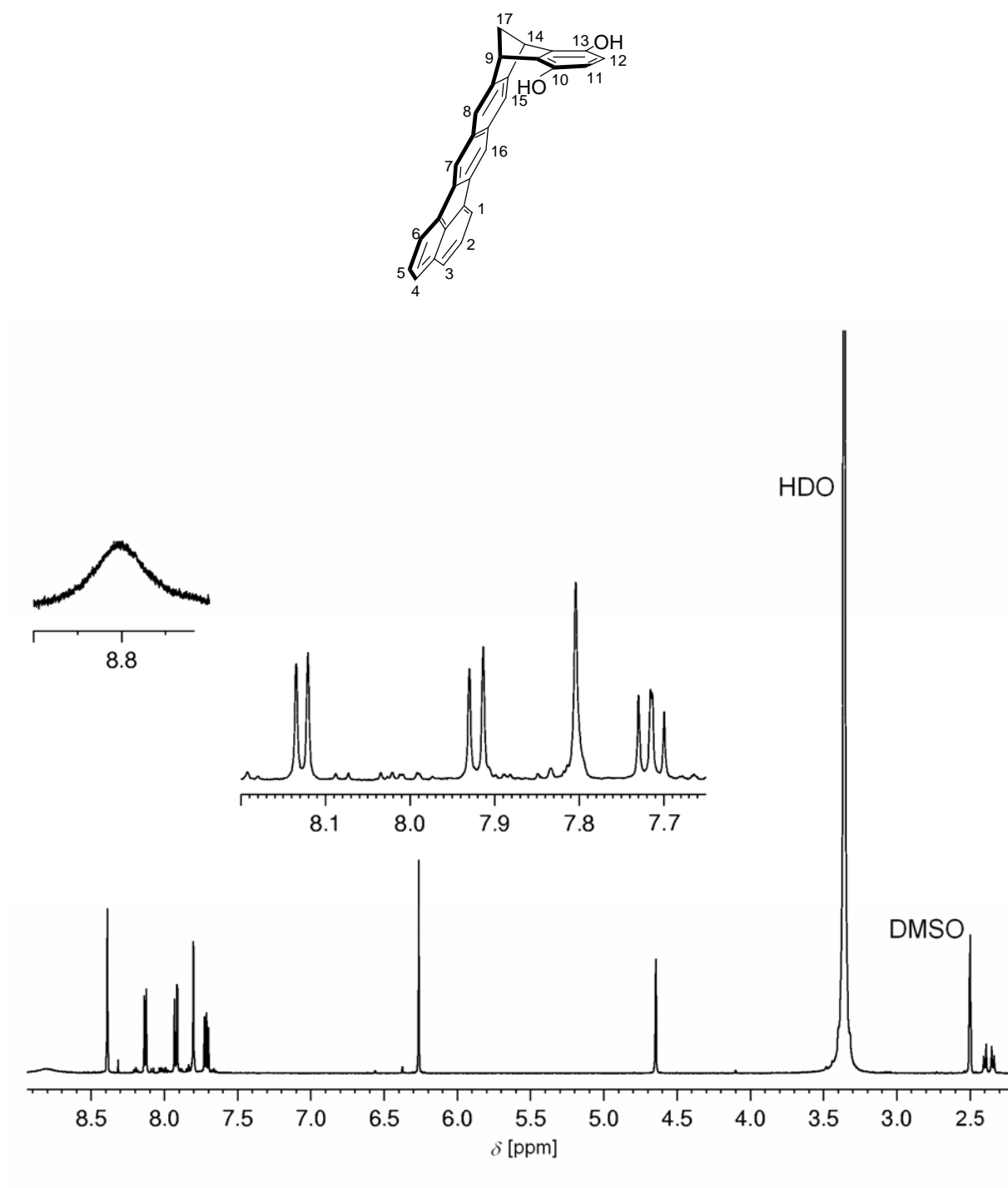
**83b:**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 247 (4.62), 309 (4.63), 362 (3.92), 380 (4.01), 405 (3.97).

**83b:**MS (70 eV) m/z (%): 482 (45) [M<sup>+</sup>], 440 (30) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CO], 398 (100).

**83b:**HR-MS (ESI, positiver Ionenmodus): 505.1381 gefunden ; 505.1410 berechnet für C<sub>33</sub>H<sub>22</sub>NaO<sub>4</sub>.

Synthese des Dihydrochinon-Benzo-[*k*]-fluoranthren-Derivats (**83c**)

Eine gerührte Suspension aus 100 mg (0.21 mmol) **83b** und 26  $\mu$ L (0.26 mmol) Phenylhydrazin in 10 mL Ethanol wird unter Argon mit 0.4 mL einer 15%-igen wässrigen NaOH-Lösung versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 20 h wird die Lösung mit 1 mL einer 15%-igen wässrigen HCl-Lösung angesäuert. Nach Zusatz von 20 mL Eiswasser wird **83c** als hellgelber Feststoff quantitativ gefällt, filtriert, mit 7 mL Wasser gewaschen und im Exsikkator über  $P_2O_5$  getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt (90 mg) in Chloroform suspendiert und abfiltriert. Man erhält 74 mg (0.19 mmol) **83c** als hellgelben Feststoff, Zersetzung  $> 270$  °C. Die Ausbeute beträgt 90 %.



**83c:**  $^1\text{H}$ -NMR( $\text{DMSO-d}_6$ , 500 MHz):  $\delta$ [ppm] = 2.34(dt, 1H,  $^2J(\text{H-17i}, \text{H-17a}) = 8.10$  Hz, H-17a), 2.39 (dt, 1H, H-17i), 4.65 (br t, 2H, H-9, H-14), 6.26 (s, 2H, H-11, H-12), 7.71 (dd, 2H,  $^3J(\text{H-1}, \text{H-2}) = 6.90$  Hz,  $^3J(\text{H-2}, \text{H-3}) = 8.15$  Hz, H-2, H-5), 7.80 (s, 2H, H-8, H-15), 7.92 (d, 2H, H-3, H-4), 8.13 (d, 2H, H-1, H-6), 8.39 (s, 2H, H-7, H-16), 8.81 (s, -OH).

**83c:**  $^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{DMSO-d}_6$ , 125.7 MHz):  $\delta$ [ppm] = 46.47 (C-9, C-14), 63.21 (C-17), 114.22 (C-11, C-12), 119.65 (C-1, C-6), 120.20 (C-8, C-15), 120.49 (C-7, C-16), 126.15 (C-3, C-4), 128.46 (C-2, C-5), 130.00 (C-3a), 131.60 (C-7a, C-15a), 133.79 (C-3a<sup>1</sup>), 134.78 (C-9a, C-

13a), 136.33 (C-6a, C-16b), 136.37 (C-6b, C-17a), 144.25 (C-10, C-13), 148.27 (C-8a, C-14a).

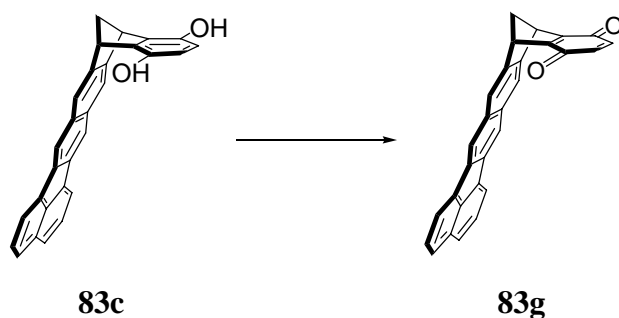
**83c**: IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3253 (O-H), 3017 (C-H), 2972 (C-H), 2930 (C-H), 1487 (C=C), 1272 (C-O).

**83c**: UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\lg \epsilon$ ) = 249 (4.37), 313 (4.42), 362 (3.51), 382 (3.73), 405 (3.77).

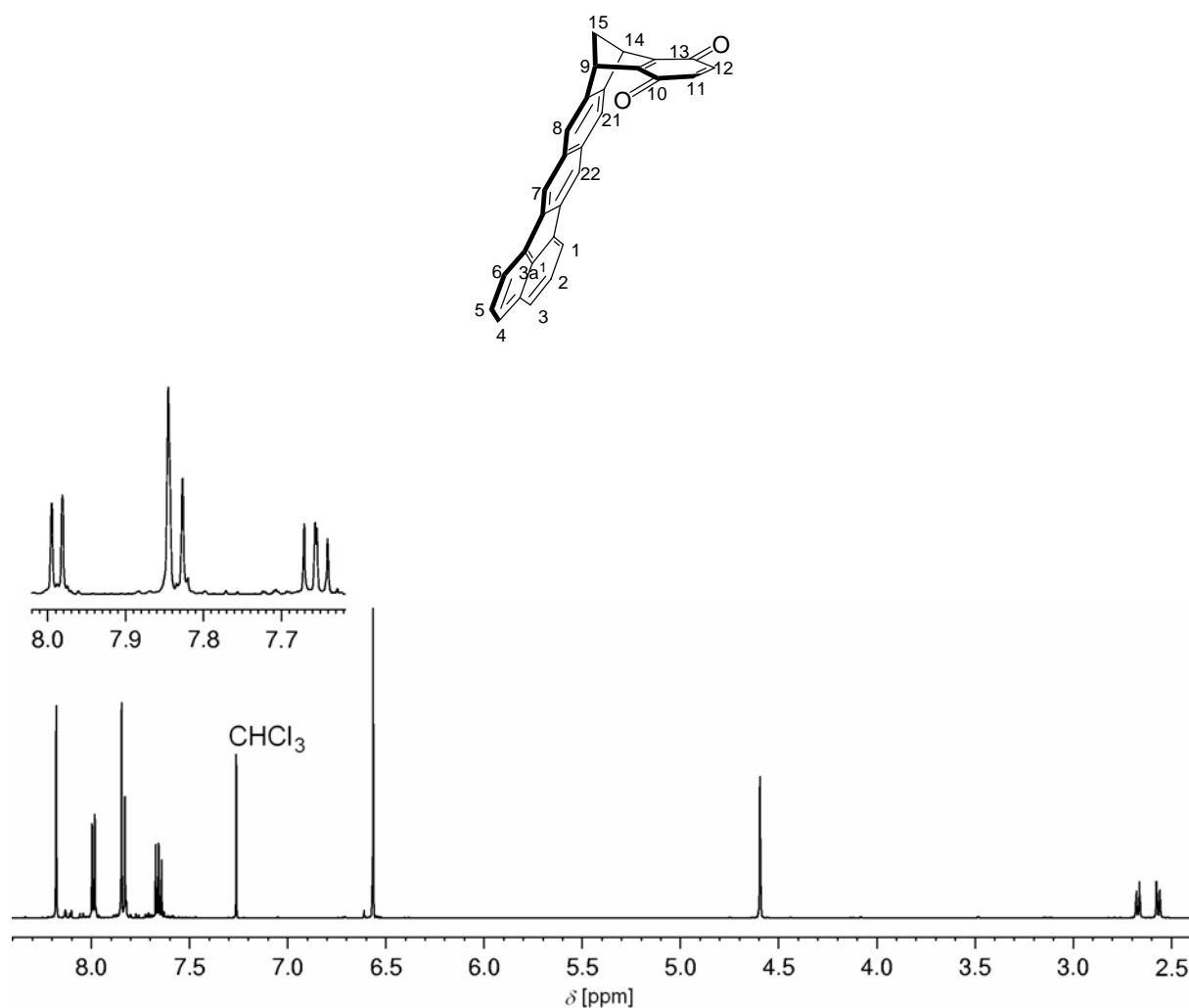
**83c**: MS (70 eV) m/z (%): 398 (100).

**83c**: HR-MS (ESI, negativer Ionenmodus): 397.1211 gefunden; 397.1234 berechnet für  $\text{C}_{29}\text{H}_{17}\text{O}_2$ .

#### Synthese des Chinons (**83g**)



15.5 mg (0.039 mmol) **83c** werden in 10 mL Dichlormethan suspendiert und bei Raumtemperatur unter Rühren mit 21 mg (0.093 mmol) DDQ versetzt, wobei sich die Lösung dunkelgrün verfärbt. Nach einer Reaktionszeit von 10 min wird die Lösung am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der dunkelbraune Rückstand wird über Kieselgel (Elutionsmittel Chloroform) filtriert. Man erhält 15.1 mg des Chinons **83g** als rot-orangefärbten Feststoff, Zersetzung > 265 °C. Die Ausbeute beträgt 98 %.



**83g:**  $^1\text{H}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$ [ppm] = 2.58 (dt, 1H,  $^2J(\text{H-17i}, \text{H-17a}) = 8.40\text{ Hz}$ , H-17a), 2.67 (dt, 1H, H-17i), 4.60 (br t, 2H, H-9, H-14), 6.57 (2H, H-11, H-12), 7.65 (dd, 2H,  $^3J(\text{H-1}, \text{H-2}) = 6.90\text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H-2}, \text{H-3}) = 8.15\text{ Hz}$ , H-2, H-5), 7.83(d, 2H, H-3, H-4), 7.84(s, 2H, H-8, H-15), 7.99(d, 2H, H-1, H-6), 8.18(s, 2H, H-7, H-16).

**83g:**  $^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ , 125.7 MHz):  $\delta$ [ppm] = 44.99 (C-9, C-14), 65.89 (C-17), 119.48 (C-1, C-6), 120.44 (C-7, C-16), 122.78 (C-8, C-15), 126.42 (C-3, C-4), 128.30 (C-2, C-5), 130.55 (C-3a), 132.21 (C-7a, C-15a), 134.93 (C-3a<sup>1</sup>), 136.04 (C-11, C-12), 136.93 (C-6a, C-16b), 138.20 (C-6b, C-16a), 144.21 (C-8a, C-14a), 157.30 (C-9a, C-13a), 184.21 (C-10, C-13).

**83g:** IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3046 (C-H), 2998 (C-H), 2958 (C-H), 2923 (C-H), 2853 (C-H), 1648 (C=O), 1577 (C=C).

---

**83g:**UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (lg  $\epsilon$ ) = 247 (4.61), 312 (4.63), 358 (3.59), 377 (3.79), 398 (3.82), 484 (2.87).

**83g:**HR-MS (ESI, negativer Ionenmodus): 396.1147 gefunden; 396.1156 berechnet für C<sub>29</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>.

## 4.4 Bestimmung der Assoziationskonstanten $K_a$

### 4.4.1 Bestimmung der Assoziationskonstanten $K_a$ durch $^1\text{H}$ -NMR-Titrationsexperimente

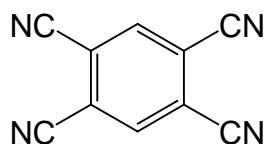
Die Bestimmung der Assoziationskonstanten  $K_a$  erfolgte nach der in Kapitel 2.1.6.1 beschriebenen Vorgehensweise durch NMR-Titrationsexperimente an einem Bruker DRX 500 NMR-Spektrometer. Zur Auswertung wurden die Programme TableCurve 2D und HOSTEST verwendet. Alle ermittelten Assoziationskonstanten sind in Kapitel 2.1.5 gerundet angegeben. Die angegebenen Fehler wurden aus dem 95 % Konfidenzintervall der nichtlinearen Regression ermittelt. In den nachfolgenden Tabellen werden die unten angegebenen Abkürzungen verwendet:

$m_R$ bzw. $m_S$	eingewogene Masse Rezeptor bzw. Substrat
$M_R$ bzw. $M_S$	Molekulargewicht Rezeptor bzw. Substrat
$V_0$	Volumen der Stammlösung
$V$	Volumen der Titrationslösung
$[R]_0$	Gesamtkonzentration Rezeptor
$[S]_0$	Gesamtkonzentration Substrat
$\delta_0$	chemische Verschiebung des freien Substrats
$\delta_{\text{obs}}$	chemische Verschiebung des Substrats in Gegenwart des Rezeptors
$\Delta\delta_{\text{obs}} = \delta_0 - \delta_{\text{obs}}$	beobachtete chemisch induzierte Hochfeldverschiebung
$\Delta\delta_{\text{calc}}$	berechnete chemisch induzierte Hochfeldverschiebung
$\Delta\delta_{\text{max}}$	chemisch induzierte Hochfeldverschiebung bei vollständiger Komplexierung
$\delta_C$	chemische Verschiebungen im (1:1)-Komplex
$K_a$	Assoziationskonstante
n. d.	nicht detektierbar



4.4.1.1  $^1\text{H}$ -NMR-Titrationsen mit konstanter Substratkonzentration

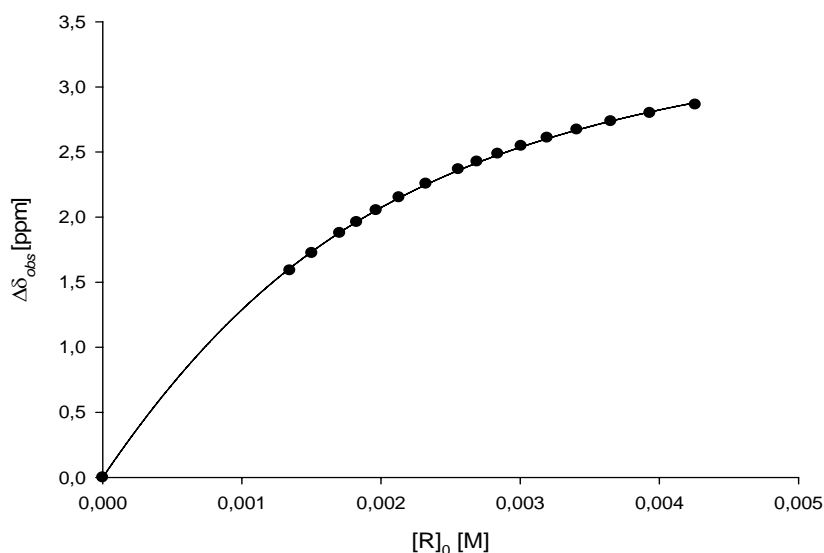
Rezeptor:	<b>19b</b>	$M_R$ [g/mol]:	770.87
Lösungsmittel:	$\text{CDCl}_3$	$M_S$ [g/mol]:	178.15
$T$ [°C]:	25	$m_R$ [mg]:	1.97
Substrat:	TCNB ( <b>69</b> )	$m_S$ [mg]:	1.2



$$\delta_0 [\text{ppm}] = 8.2532$$

$V_0$ [mL]:	5
$[S]_0$ [mM] :	1.35

$V$ [mL]	$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H})$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H})$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H})$ [ppm]
0.60	0.0043	5.3901	2.8631	2.8796
0.65	0.0039	5.4537	2.7995	2.8074
0.70	0.0037	5.5173	2.7359	2.7371
0.75	0.0034	5.5818	2.6714	2.6689
0.80	0.0032	5.6437	2.6095	2.6027
0.85	0.0030	5.7065	2.5467	2.5386
0.90	0.0028	5.7669	2.4863	2.4767
0.95	0.0027	5.8272	2.4260	2.4167
1.00	0.0026	5.8858	2.3674	2.3589
1.10	0.0023	5.9977	2.2555	2.2491
1.20	0.0021	6.1021	2.1511	2.1471
1.30	0.0020	6.2008	2.0524	2.0522
1.40	0.0018	6.2918	1.9614	1.9640
1.50	0.0017	6.3761	1.8771	1.8820
1.70	0.0015	6.5303	1.7229	1.7348
1.90	0.0013	6.6629	1.5903	1.6069



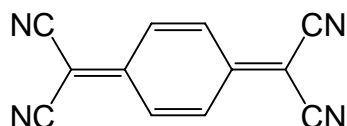
$$K_a [\text{M}^{-1}] = 918 \pm 37$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}) = 3.84 \text{ ppm}$$

**69@19b:**  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta_c$  [ppm] = 2.55 (d, 2H, H-27i, H-28i), 2.56 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.76 (d, 2H, H-27a, H-28a), 4.40 (s, 4H, H-9, H-11, H-22, H-24), 4.41 (s, 2H, **69**), 7.55 (s, 4H, H-8, H-12, H-21, H-25), 7.59 (dd, 4H, H-2, H-5, H-15, H-18), 7.73 (d, 4H, H-3, H-4, H-16, H-17), 7.94 (d, 4H, H-1, H-6, H-14, H-19), 7.96 (s, 4H, H-7, H-13, H-20, H-26).

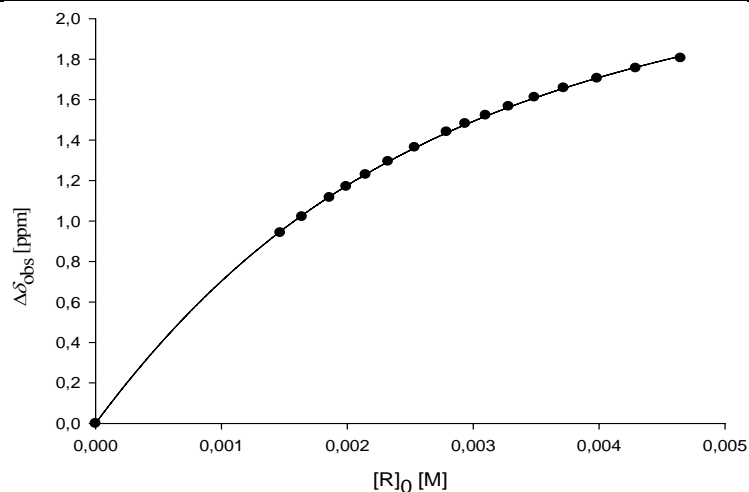
Rezeptor: **19b**  
 Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$   
 $T$  [°C]: 25  
 Substrat: TCNQ (**70**)

$M_R$  [g/mol]: 770.87  
 $M_S$  [g/mol]: 204.19  
 $m_R$  [mg]: 2.15  
 $m_S$  [mg]: 0.9  
 $V_0$  [mL]: 3  
 $[S]_0$  [mM]: 1.47



$$\delta_0 [\text{ppm}] = 7.5613$$

$V$ [mL]	$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H})$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H})$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H})$ [ppm]
0.60	0.0046	5.7560	1.8053	1.8148
0.65	0.0043	5.8053	1.7560	1.7594
0.70	0.0040	5.8555	1.7058	1.7066
0.75	0.0037	5.9031	1.6582	1.6560
0.80	0.0035	5.9495	1.6118	1.6078
0.85	0.0033	5.9948	1.5665	1.5618
0.90	0.0031	6.0386	1.5227	1.5179
0.95	0.0029	6.0798	1.4815	1.4759
1.00	0.0028	6.1205	1.4408	1.4359
1.10	0.0025	6.1972	1.3641	1.3612
1.20	0.0023	6.2666	1.2947	1.2930
1.30	0.0021	6.3315	1.2298	1.2306
1.40	0.0020	6.3903	1.1710	1.1734
1.50	0.0019	6.4451	1.1162	1.1209
1.70	0.0016	6.5401	1.0212	1.0280
1.90	0.0015	6.6187	0.9426	0.9485



$$K_a [\text{M}^{-1}] = 584 \pm 20$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}) = 2.67 \text{ ppm}$$

**70@19b:**  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta_c$  [ppm] = 2.47 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.56 (d, 2H, H-27i, H-28i), 2.77 (d, 2H, H-27a, H-28a), 4.31 (s, 4H, H-9, H-11, H-22, H-24), 4.89 (s, 4H, **70**), 7.46 (dd, 4H, H-2, H-5, H-15, H-18), 7.59 (s, 4H, H-8, H-12, H-21, H-25), 7.64 (d, 4H, H-3, H-4, H-16, H-17), 7.64 (d, 4H, H-1, H-6, H-14, H-19), 7.93 (s, 4H, H-7, H-13, H-20, H-26).

Rezeptor:  
Lösungsmittel:  
 $T$  [°C]:  
Substrat:

**19b**  
 $\text{CDCl}_3$   
25  
Kosower Salz (**71**)

$M_R$  [g/mol]: 770.87

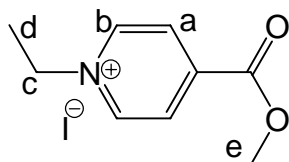
$M_S$  [g/mol]: 293.11

$m_R$  [mg]: 2.10

$m_S$  [mg]: 1.26

$V_0$  [mL]: 3

$[S]_0$  [mM]: 1.43



$\delta_0(\text{H}_a)$  [ppm] = 8.5588

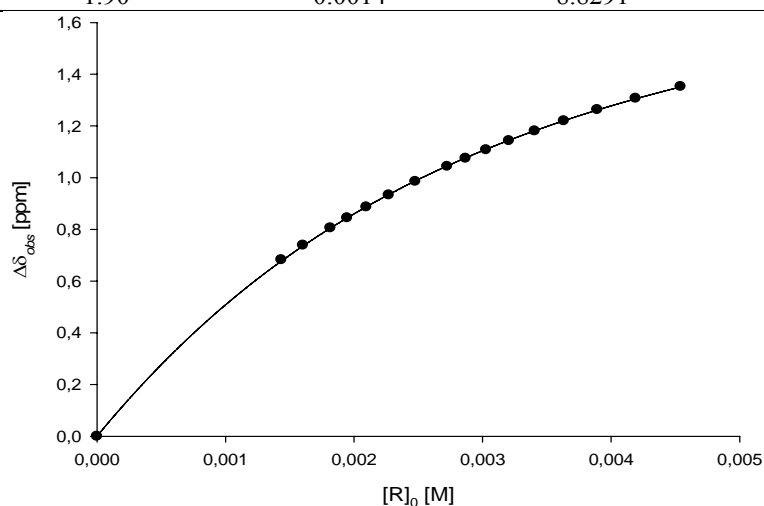
$\delta_0(\text{H}_b)$  [ppm] = 9.5115

$\delta_0(\text{H}_c)$  [ppm] = 5.1276

$\delta_0(\text{H}_d)$  [ppm] = 1.8057

$\delta_0(\text{H}_e)$  [ppm] = 4.0882

$V$ [mL]	$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_b)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_b)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_b)$ [ppm]
0.60	0.0045	8.1588	1.3527	1.3511
0.65	0.0042	8.2044	1.3071	1.3051
0.70	0.0039	8.2483	1.2632	1.2616
0.75	0.0036	8.2913	1.2202	1.2204
0.80	0.0034	8.3310	1.1805	1.1815
0.85	0.0032	8.3682	1.1433	1.1447
0.90	0.0030	8.4036	1.1079	1.1098
0.95	0.0029	8.4365	1.0750	1.0768
1.00	0.0027	8.4678	1.0437	1.0454
1.10	0.0025	8.5260	0.9855	0.9874
1.20	0.0023	8.5784	0.9331	0.9350
1.30	0.0021	8.6248	0.8867	0.8876
1.40	0.0019	8.6670	0.8445	0.8444
1.50	0.0018	8.7058	0.8057	0.8050
1.70	0.0016	8.7725	0.7390	0.7358
1.90	0.0014	8.8291	0.6824	0.6772



$$K_a [\text{M}^{-1}] = 475 \pm 10$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a) = 1.85 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b) = 2.13 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_c) = 2.04 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_d) = 1.71 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_e) = 0.89 \text{ ppm}$$

**71@19b:**  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta_c$  [ppm] = 0.10 (3H, **71**,  $\text{H}_d$ ), 2.51 (d, 2H, H-27i, H-28i), 2.56 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.67 (d, 2H, H-27a, H-28a), 3.09 (2H, **71**,  $\text{H}_c$ ), 3.20 (3H, **71**,  $\text{H}_e$ ), 4.36 (s, 4H, H-9, H-11, H-22, H-24), 4.89 (s, 4H, **71**), 6.71 (2H, **71**,  $\text{H}_a$ ), 7.38 (2H, **71**,  $\text{H}_b$ ), 7.61 (dd, 4H, H-2, H-5, H-15, H-18), 7.74 (s, 4H, H-8, H-12, H-21, H-25), 7.74 (d, 4H, H-3, H-4, H-16, H-17), 8.08 (d, 4H, H-1, H-6, H-14, H-19), 8.33 (s, 4H, H-7, H-13, H-20, H-26).

Rezeptor: **19b**  
 Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$   
 $T$  [°C]: 25  
 Substrat: (+)-TAPA (**81**)

$M_R$  [g/mol]: 770.87

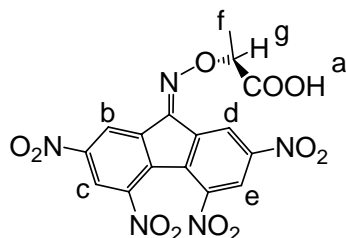
$M_S$  [g/mol]: 447.27

$m_R$  [mg]: 2.00

$m_S$  [mg]: 1.83

$V_0$  [mL]: 3

$[S]_0$  [mM]: 1.36



$\delta_0(\text{H}_a)$  [ppm] = n.d.

$\delta_0(\text{H}_b)$  [ppm] = 8.9131

$\delta_0(\text{H}_c)$  [ppm] = 8.9738

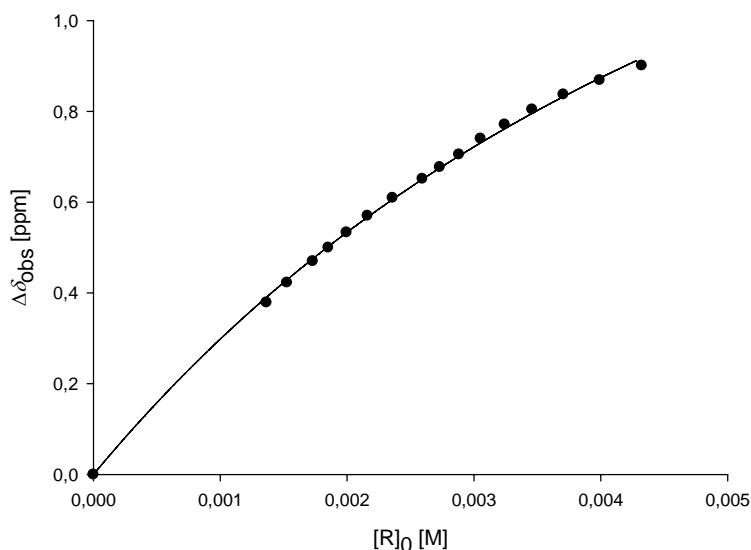
$\delta_0(\text{H}_d)$  [ppm] = 9.5872

$\delta_0(\text{H}_e)$  [ppm] = 8.9845

$\delta_0(\text{H}_f)$  [ppm] = 1.9064

$\delta_0(\text{H}_g)$  [ppm] = 5.3231

$V$ [mL]	$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_d)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_d)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_d)$ [ppm]
0.60	0.0043	8.6868	0.9004	0.9174
0.65	0.0040	8.7186	0.8686	0.8730
0.70	0.0037	8.7503	0.8369	0.8326
0.75	0.0035	8.7833	0.8039	0.7957
0.80	0.0032	8.8163	0.7709	0.7618
0.85	0.0031	8.8474	0.7398	0.7306
0.90	0.0029	8.8822	0.7050	0.7019
0.95	0.0027	8.9102	0.6770	0.6752
1.00	0.0026	8.9358	0.6514	0.6505
1.10	0.0024	8.9781	0.6091	0.6060
1.20	0.0022	9.0173	0.5699	0.5672
1.30	0.0020	9.0543	0.5329	0.5329
1.40	0.0019	9.0876	0.4996	0.5025
1.50	0.0017	9.1175	0.4697	0.4754
1.70	0.0015	9.1648	0.4224	0.4290
1.90	0.0014	9.2084	0.3788	0.3908



$$K_a [\text{M}^{-1}] = 199 \pm 25$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a) = \text{n.d. ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b) = 1.90 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_c) = 1.80 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_d) = 2.15 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_e) = 1.65 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_f) = 0.90 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_g) = 1.45 \text{ ppm}$$

**81@19b**:  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta_c$  [ppm] = 1.01 (3H, **81**,  $\text{H}_f$ ), 2.43 (d, 2H, H-27i, H-28i), 2.64 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.72 (d, 2H, H-27a, H-28a), 3.87 (1H, **81**,  $\text{H}_g$ ), 4.28 (s, 4H, H-9, H-11, H-22, H-24), 6.76 (dd, 4H, H-2, H-5, H-15, H-18), 6.86 (d, 4H, H-3, H-4, H-16, H-17), 7.01 (1H, **81**,  $\text{H}_b$ ), 7.17 (1H, **81**,  $\text{H}_c$ ), 7.29 (s, 4H, H-8, H-12, H-21, H-25), 7.34 (1H, **81**,  $\text{H}_e$ ), 7.35 (d, 4H, H-1, H-6, H-14, H-19), 7.44 (1H, **81**,  $\text{H}_d$ ), 7.77 (s, 4H, H-7, H-13, H-20, H-26).

Rezeptor: **19b**  
 Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$   
 $T$  [°C]: 25  
 Substrat: Nitro-Fluorenon (**79**)

$M_R$  [g/mol]: 770.87

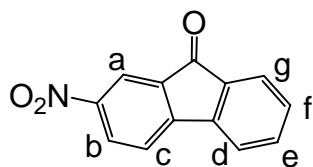
$M_S$  [g/mol]: 225.2

$m_R$  [mg]: 1.93

$m_S$  [mg]: 0.929

$V_0$  [mL]: 3

$[S]_0$  [mM]: 1.38



$\delta_0(\text{H}_a)$  [ppm] = 8.4885

$\delta_0(\text{H}_b)$  [ppm] = 8.4255

$\delta_0(\text{H}_c)$  [ppm] = 7.7067

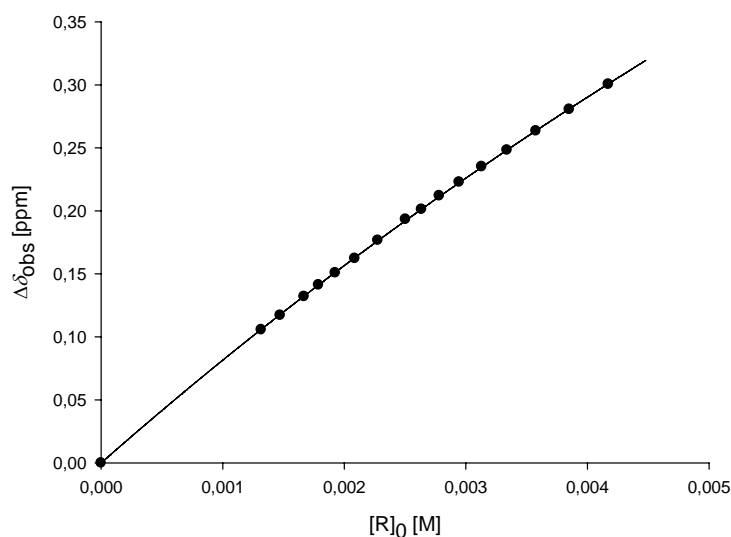
$\delta_0(\text{H}_d)$  [ppm] = 7.7817

$\delta_0(\text{H}_e)$  [ppm] = 7.6144

$\delta_0(\text{H}_f)$  [ppm] = 7.4601

$\delta_0(\text{H}_g)$  [ppm] = 7.6778

$V$ [mL]	$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_c)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_c)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_c)$ [ppm]
0.60	0.0042	7.4062	0.3005	0.3008
0.65	0.0039	7.4262	0.2805	0.2810
0.70	0.0036	7.4433	0.2634	0.2636
0.75	0.0033	7.4585	0.2482	0.2482
0.80	0.0031	7.4716	0.2351	0.2346
0.85	0.0029	7.4839	0.2228	0.2223
0.90	0.0028	7.4948	0.2119	0.2113
0.95	0.0026	7.5055	0.2012	0.2013
1.00	0.0025	7.5134	0.1933	0.1922
1.10	0.0023	7.5301	0.1766	0.1763
1.20	0.0021	7.5444	0.1623	0.1628
1.30	0.0019	7.5559	0.1508	0.1512
1.40	0.0018	7.5655	0.1412	0.1412
1.50	0.0017	7.5747	0.132	0.1324
1.70	0.0015	7.5896	0.1171	0.1178
1.90	0.0013	7.6010	0.1057	0.1060



$$K_a [\text{M}^{-1}] = 48 \pm 3$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a) = 1.41 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b) = 1.39 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_c) = 1.88 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_d) = 1.03 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_e) = 1.79 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_f) = 1.27 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_g) = 1.70 \text{ ppm}$$

**79@19b**:  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta_c$  [ppm] = 2.32 (d, 2H, H-27i, H-28i), 2.37 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.53 (d, 2H, H-27a, H-28a), 4.17 (s, 4H, H-9, H-11, H-22, H-24), 5.83 (d, 1H, **79**,  $\text{H}_c$ ), 5.83 (dd, 1H, **79**,  $\text{H}_e$ ), 5.98 (d, 1H, **79**,  $\text{H}_g$ ), 6.20 (dd, 1H, **79**,  $\text{H}_f$ ), 6.75 (d, 1H, **79**,  $\text{H}_d$ ), 7.03 (dd, 1H, **79**,  $\text{H}_b$ ), 7.08 (d, 1H, **79**,  $\text{H}_a$ ), 7.62 (dd, 4H, H-2, H-5, H-15, H-18), 7.62 (d, 4H, H-3, H-4, H-16, H-17), 7.81 (s, 4H, H-8, H-12, H-21, H-25), 8.57 (d, 4H, H-1, H-6, H-14, H-19), 9.21 (s, 4H, H-7, H-13, H-20, H-26).

Rezeptor:

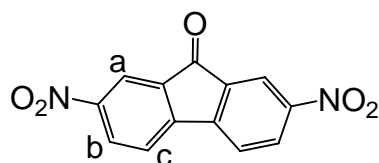
**19b** $M_R$  [g/mol]: 770.87

Lösungsmittel:

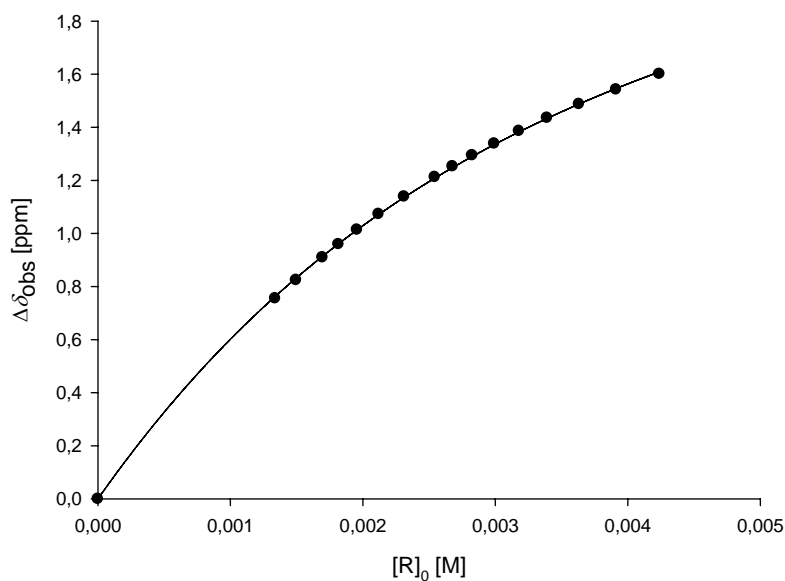
 $\text{CDCl}_3$  $M_S$  [g/mol]: 270.2 $T$  [°C]:

25

Substrat:

Dinitro-Fluorenon (**80**) $m_R$  [mg]: 1.96 $\delta_0(\text{H}_a)$  [ppm] = 8.5984 $m_S$  [mg]: 1.093 $\delta_0(\text{H}_b)$  [ppm] = 8.5337 $V_0$  [mL]: 3 $\delta_0(\text{H}_c)$  [ppm] = 7.8805 $[\text{S}]_0$  [mM]: 1.35

$V$ [mL]	$[\text{R}]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_c)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_c)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_c)$ [ppm]
0.60	0.0042	6.2801	1.600	1.6085
0.65	0.0039	6.3381	1.5424	1.5460
0.70	0.0036	6.3930	1.4875	1.4877
0.75	0.0034	6.4452	1.4353	1.4332
0.80	0.0032	6.4946	1.3859	1.3823
0.85	0.0030	6.5421	1.3384	1.3346
0.90	0.0028	6.5861	1.2944	1.2898
0.95	0.0027	6.6281	1.2524	1.2477
1.00	0.0025	6.6681	1.2124	1.2082
1.10	0.0023	6.7419	1.1386	1.1357
1.20	0.0021	6.8076	1.0729	1.0711
1.30	0.0020	6.8666	1.0139	1.0131
1.40	0.0018	6.9214	0.9591	0.9609
1.50	0.0017	6.9709	0.9096	0.9137
1.70	0.0015	7.0562	0.8243	0.8315
1.90	0.0013	7.1253	0.7552	0.7626



$$K_a [\text{M}^{-1}] = 376 \pm 15$$

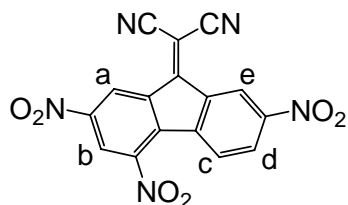
$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a) = 1.88 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b) = 1.56 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_c) = 2.84 \text{ ppm}$$

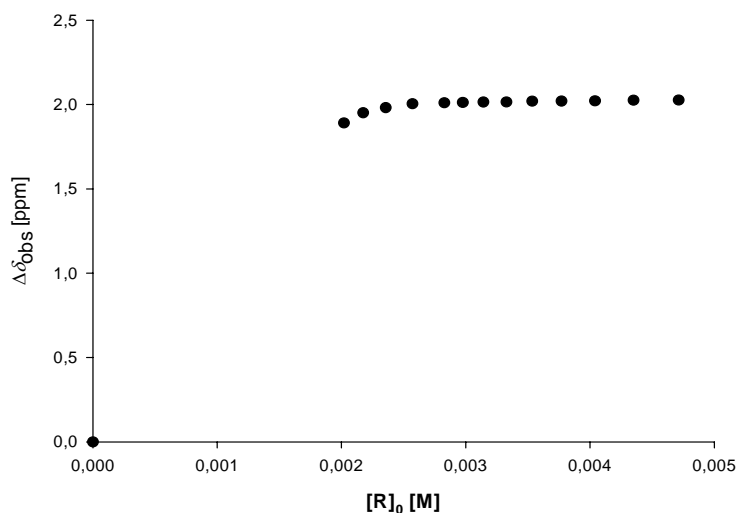
**80@19b:**  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta_c$  [ppm] = 2.56 (d, 2H, H-27i, H-28i), 2.68 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.74 (d, 2H, H-27a, H-28a), 4.39 (s, 4H, H-9, H-11, H-22, H-24), 5.04 (d, 1H, **80**, H<sub>c</sub>), 6.72 (d, 1H, **80**, H<sub>a</sub>), 6.98 (dd, 1H, **80**, H<sub>b</sub>), 7.20 (s, 4H, H-8, H-12, H-21, H-25), 7.26 (dd, 4H, H-2, H-5, H-15, H-18), 7.31 (s, 4H, H-7, H-13, H-20, H-26), 7.37 (d, 4H, H-1, H-6, H-14, H-19), 7.44 (d, 4H, H-3, H-4, H-16, H-17).

Rezeptor:	<b>19b</b>	$M_R$ [g/mol]:	770.87
Lösungsmittel:	$\text{CDCl}_3$	$M_S$ [g/mol]:	363.24
$T$ [°C]:	25	$m_R$ [mg]:	2.18
Substrat:	TNF ( <b>8</b> )	$m_S$ [mg]:	1.64



$\delta_0(\text{H}_a)$ [ppm] = 9.6871	$V_0$ [mL]:	3
$\delta_0(\text{H}_b)$ [ppm] = 8.9483	$[\text{S}]_0$ [mM] :	1.5
$\delta_0(\text{H}_c)$ [ppm] = 8.2336		
$\delta_0(\text{H}_d)$ [ppm] = 8.5758		
$\delta_0(\text{H}_e)$ [ppm] = 9.5080		

$V$ [mL]	$[\text{R}]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_c)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_c)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_c)$ [ppm]
0.60	0.0047	6.2040	2.0260	2.0364
0.65	0.0044	6.2050	2.0250	2.0327
0.70	0.0040	6.2090	2.0210	2.0289
0.75	0.0038	6.2100	2.0200	2.0247
0.80	0.0035	6.2110	2.0190	2.0202
0.85	0.0033	6.2150	2.0150	2.0153
0.90	0.0031	6.2160	2.0140	2.0100
0.95	0.0030	6.2180	2.0120	2.0043
1.00	0.0028	6.2200	2.0100	1.9980
1.10	0.0026	6.2260	2.0040	1.9838
1.20	0.0024	6.2490	1.9810	1.9668
1.30	0.0022	6.2790	1.9510	1.9464
1.40	0.0020	6.3390	1.8910	1.9218



$$K_a [\text{M}^{-1}] = 21550 \pm 6216$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a) = 1.61 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b) = \text{n.d.}$$

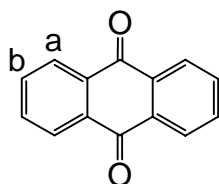
$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_c) = 2.07 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_d) = \text{n.d.}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_e) = 1.93 \text{ ppm}$$

**8@19b:**  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta_c$  [ppm] = 2.57 (d, 2H, H-27i, H-28i), 2.67 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.78 (d, 2H, H-27a, H-28a), 4.38 (s, 4H, H-9, H-11, H-22, H-24), 6.16 (d, 1H, **8**,  $\text{H}_c$ ), 7.03 (dd, 4H, H-2, H-5, H-15, H-18), 7.13 (s, 4H, H-7, H-13, H-20, H-26), 7.16 (s, 4H, H-8, H-12, H-21, H-25), 7.25 (d, 4H, H-1, H-6, H-14, H-19), 7.32 (d, 4H, H-3, H-4, H-16, H-17), 7.60 (d, 1H, **8**,  $\text{H}_e$ ), 8.08 (d, 1H, **8**,  $\text{H}_a$ ).

Rezeptor: **19b**  $M_R$  [g/mol]: 770.87  
 Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$   $M_S$  [g/mol]: 208.21  
 $T$  [°C]: 25  
 Substrat: Anthrachinon (**74**)  $m_R$  [mg]: 1.98



$$\delta_0(\text{H}_a) [\text{ppm}] = 7.8136$$

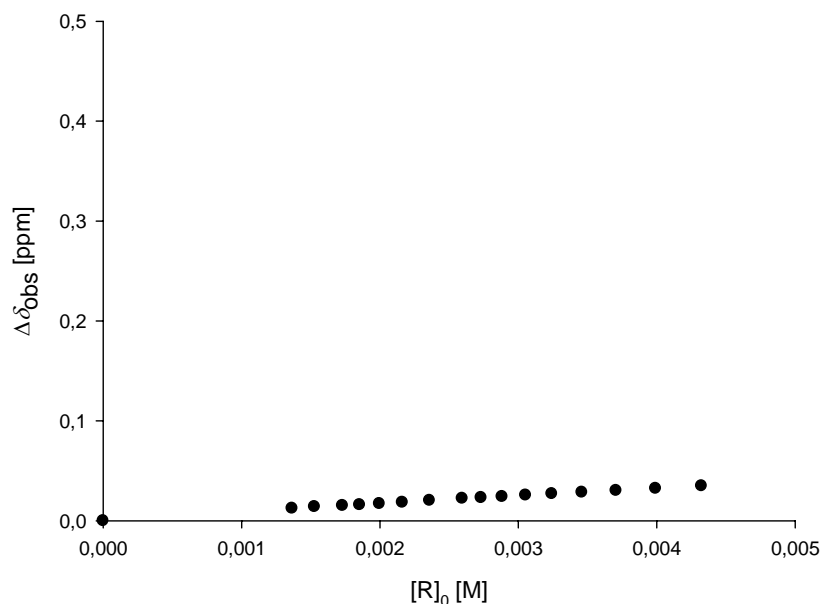
$$\delta_0(\text{H}_b) [\text{ppm}] = 8.3290$$

$$m_S [\text{mg}]: 0.856$$

$$V_0 [\text{mL}]: 3$$

$$[S]_0 [\text{mM}]: 1.37$$

$V$ [mL]	$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_a)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_a)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_a)$ [ppm]
0.60	0.0043	7.7788	0.0348	0.0346
0.65	0.0040	7.7813	0.0323	0.0323
0.70	0.0037	7.7834	0.0302	0.0303
0.75	0.0034	7.7852	0.0284	0.0285
0.80	0.0032	7.7866	0.0270	0.0269
0.85	0.0030	7.7880	0.0256	0.0255
0.90	0.0029	7.7895	0.0241	0.0243
0.95	0.0027	7.7905	0.0231	0.0231
1.00	0.0026	7.7913	0.0223	0.0221
1.10	0.0023	7.7934	0.0202	0.0202
1.20	0.0021	7.7952	0.0184	0.0187
1.30	0.0020	7.7966	0.0170	0.0173
1.40	0.0018	7.7977	0.0159	0.0162
1.50	0.0017	7.7984	0.0152	0.0152
1.70	0.0015	7.7995	0.0141	0.0135
1.90	0.0014	7.8012	0.0124	0.0121



$$K_a [\text{M}^{-1}] = 44 \pm 10$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a) = 0.23 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b) = 0.19 \text{ ppm}$$

**74@19b**:  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta_c$  [ppm] = 2.17 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.19 (d, 2H, H-27i, H-28i), 2.38 (d, 2H, H-27a, H-28a), 4.15 (s, 4H, H-9, H-11, H-22, H-24), 7.58 (m, 4H, **74**,  $\text{H}_a$ ), 7.90 (dd, 4H, H-2, H-5, H-15, H-18), 7.93 (d, 4H, H-3, H-4, H-16, H-17), 8.14 (m, 4H, **74**,  $\text{H}_b$ ), 8.21 (s, 4H, H-8, H-12, H-21, H-25), 9.15 (d, 4H, H-1, H-6, H-14, H-19), 10.05 (s, 4H, H-7, H-13, H-20, H-26).



Rezeptor: **19b**  
 Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$   
 $T$  [°C]: 25  
 Substrat: Dicyanoanthracen (**73**)

$M_R$  [g/mol]: 770.87

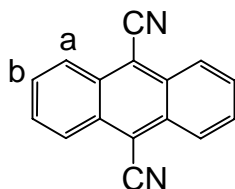
$M_S$  [g/mol]: 228.25

$m_R$  [mg]: 2.01

$m_S$  [mg]: 0.919

$V_0$  [mL]: 3

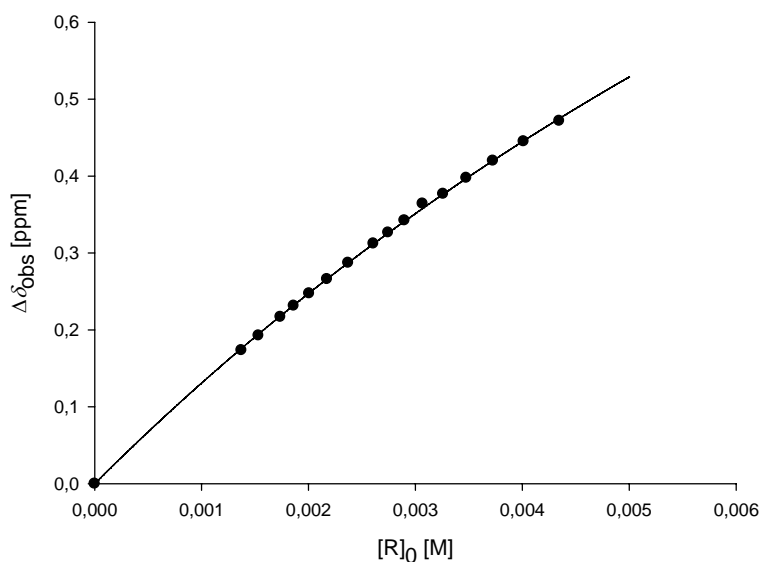
$[S]_0$  [mM]: 1.34



$\delta_0(\text{H}_a)$  [ppm] = 8.5395

$\delta_0(\text{H}_b)$  [ppm] = 7.8566

$V$ [mL]	$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_b)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_b)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_b)$ [ppm]
0.60	0.0043	7.3849	0.4717	0.4748
0.65	0.0040	7.4117	0.4449	0.4457
0.70	0.0037	7.4367	0.4199	0.4200
0.75	0.0035	7.4590	0.3976	0.3970
0.80	0.0033	7.4799	0.3767	0.3765
0.85	0.0031	7.4926	0.3640	0.3579
0.90	0.0029	7.5142	0.3424	0.3411
0.95	0.0027	7.5302	0.3264	0.3258
1.00	0.0026	7.5444	0.3122	0.3118
1.10	0.0024	7.5694	0.2872	0.2871
1.20	0.0022	7.5906	0.2660	0.2661
1.30	0.0020	7.6093	0.2473	0.2479
1.40	0.0019	7.6253	0.2313	0.2320
1.50	0.0017	7.6398	0.2168	0.2181
1.70	0.0015	7.6640	0.1926	0.1947
1.90	0.0014	7.6831	0.1735	0.1758



$$K_a [\text{M}^{-1}] = 74 \pm 8$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a) = 1.87 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b) = 2.06 \text{ ppm}$$

**73@19b**:  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 2.41 (d, 2H, H-27i, H-28i), 2.60 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.62 (d, 2H, H-27a, H-28a), 4.33 (s, 4H, H-9, H-11, H-22, H-24), 5.80 (m, 4H, **73**,  $\text{H}_b$ ), 6.67 (m, 4H, **73**,  $\text{H}_a$ ), 7.06 (d, 4H, H-3, H-4, H-16, H-17), 7.31 (dd, 4H, H-2, H-5, H-15, H-18), 7.58 (s, 4H, H-8, H-12, H-21, H-25), 8.08 (d, 4H, H-1, H-6, H-14, H-19), 8.30 (s, 4H, H-7, H-13, H-20, H-26).

Rezeptor: **19b**  
 Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$   
 $T$  [°C]: 25  
 Substrat: Pyrenchinon (**82**)

$M_R$  [g/mol]: 770.87

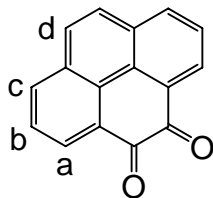
$M_S$  [g/mol]: 232.24

$m_R$  [mg]: 3.5

$m_S$  [mg]: 1.7

$V_0$  [mL]: 3

$[S]_0$  [mM]: 2.44



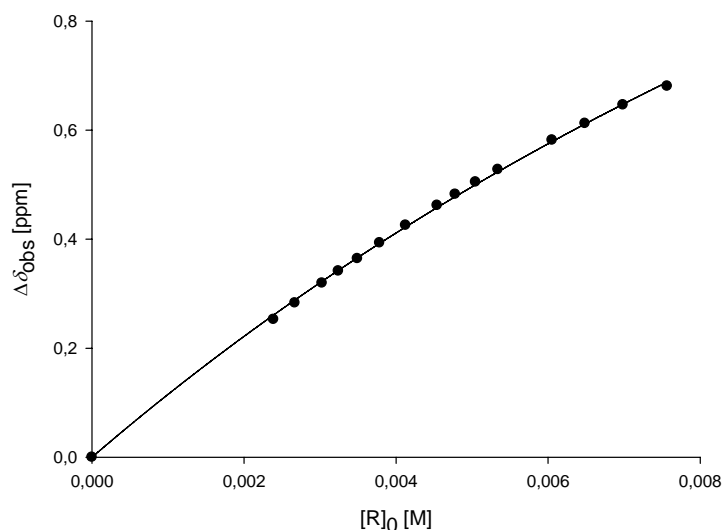
$\delta_0(\text{H}_a)$  [ppm] = 8.5169

$\delta_0(\text{H}_b)$  [ppm] = 7.7741

$\delta_0(\text{H}_c)$  [ppm] = 8.2000

$\delta_0(\text{H}_d)$  [ppm] = 7.8744

$V$ [mL]	$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_c)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_c)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_c)$ [ppm]
0.60	0.0076	7.5194	0.6806	0.6882
0.65	0.0070	7.5537	0.6463	0.6476
0.70	0.0065	7.5878	0.6122	0.6115
0.75	0.0061	7.6183	0.5817	0.5792
0.85	0.0053	7.6722	0.5278	0.5238
0.90	0.0050	7.6952	0.5048	0.4999
0.95	0.0048	7.7176	0.4824	0.4780
1.00	0.0045	7.7382	0.4618	0.4580
1.10	0.0041	7.7744	0.4256	0.4226
1.20	0.0038	7.8067	0.3933	0.3923
1.30	0.0035	7.8356	0.3644	0.3660
1.40	0.0032	7.8585	0.3415	0.3430
1.50	0.0030	7.8805	0.3195	0.3227
1.70	0.0027	7.9170	0.2830	0.2886
1.90	0.0024	7.9473	0.2527	0.2610



$$K_a [\text{M}^{-1}] = 52 \pm 7$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a) = 1.97 \text{ ppm}$$

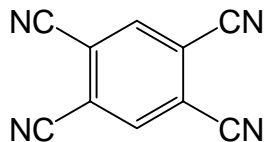
$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b) = 2.06 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_c) = 2.60 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_d) = 2.36 \text{ ppm}$$

**82@19b:**  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta_c$  [ppm] = 2.52 (d, 2H, H-27i, H-28i), 2.69 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.71 (d, 2H, H-27a, H-28a), 4.36 (s, 4H, H-9, H-11, H-22, H-24), 5.52 (s, 2H, **82**, H<sub>d</sub>), 5.60 (d, 2H, **82**, H<sub>c</sub>), 5.72 (dd, 2H, **82**, H<sub>b</sub>), 6.54 (d, 2H, **82**, H<sub>a</sub>), 6.72 (s, 4H, H-7, H-13, H-20, H-26), 6.80 (d, 4H, H-1, H-6, H-14, H-19), 6.89 (dd, 4H, H-2, H-5, H-15, H-18), 6.99 (s, 4H, H-8, H-12, H-21, H-25), 7.00 (d, 4H, H-3, H-4, H-16, H-17).

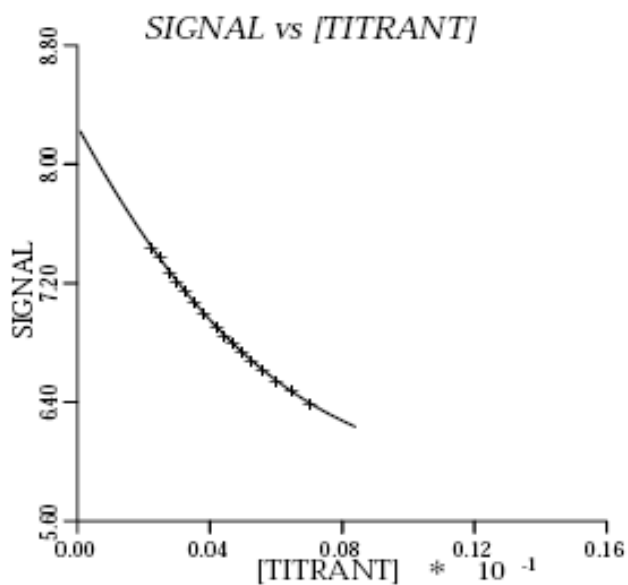
Rezeptor: **19d**  
 Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$   
 $T$  [°C]: 25  
 Substrat: TCNB (**69**)



$$\delta_0 [\text{ppm}] = 8.2530$$

$M_R$  [g/mol]: 714.85  
 $M_S$  [g/mol]: 178.15  
 $m_R$  [mg]: 3.0  
 $m_S$  [mg]: 1.2  
 $V_0$  [mL]: 3  
 $[S]_0$  [mM]: 2.25

$V$ [mL]	$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H})$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H})$ [ppm]
0.60	0.00699	6.3969	1.8561
0.65	0.00646	6.4776	1.7754
0.70	0.00600	6.5495	1.7035
0.75	0.00560	6.6151	1.6379
0.80	0.00525	6.6823	1.5707
0.85	0.00494	6.7425	1.5105
0.90	0.00466	6.8002	1.4528
0.95	0.00442	6.8535	1.3995
1.00	0.00420	6.9052	1.3478
1.10	0.00382	6.9986	1.2544
1.20	0.00350	7.0818	1.1712
1.30	0.00323	7.1525	1.1005
1.40	0.00300	7.2193	1.0337
1.50	0.00280	7.2792	0.9738
1.70	0.00247	7.3773	0.8757
1.90	0.00221	7.4429	0.8101



$$K_a (1:1) = 157 \pm 16 \text{ M}^{-1}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}) = 3.49 \text{ ppm}$$

$$K_a (2:1) = 436 \pm 44 \text{ M}^{-1}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}) = 2.38 \text{ ppm}$$

Die Auswertung erfolgte unter Verwendung des Programms HOSTEST.

Rezeptor: **19d**  
 Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$   
 $T [^\circ\text{C}]$ : 25  
 Substrat: TCNQ (**70**)

$M_R [\text{g/mol}]$ : 714.85

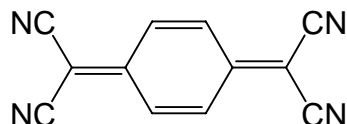
$M_S [\text{g/mol}]$ : 204.19

$m_R [\text{mg}]$ : 2.0

$m_S [\text{mg}]$ : 0.9

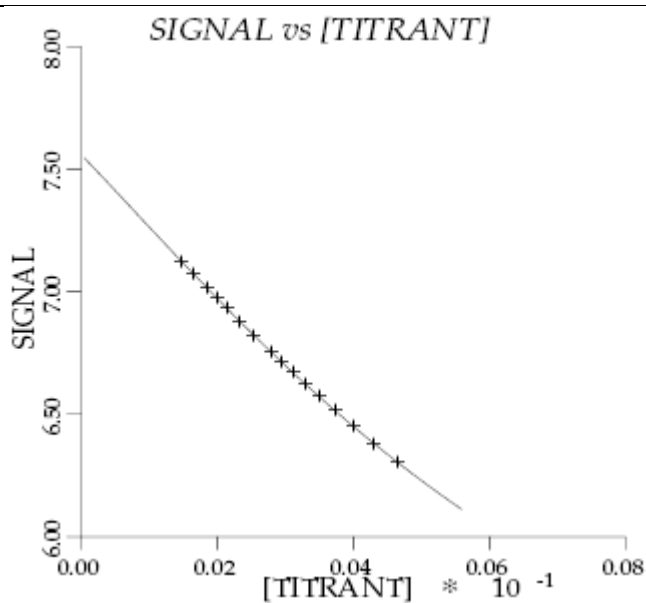
$V_0 [\text{mL}]$ : 3

$[S]_0 [\text{mM}]$ : 1.47



$$\delta_0 [\text{ppm}] = 7.5618$$

$V [\text{mL}]$	$[R]_0 [\text{M}]$	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}) [\text{ppm}]$	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}) [\text{ppm}]$
0.60	0.0047	6.3035	1.2583
0.65	0.0043	6.3801	1.1817
0.70	0.0040	6.4523	1.1095
0.75	0.0037	6.5165	1.0453
0.80	0.0035	6.5739	0.9879
0.85	0.0033	6.6260	0.9358
0.90	0.0031	6.6728	0.8890
0.95	0.0029	6.7154	0.8464
1.00	0.0028	6.7542	0.8076
1.10	0.0025	6.8224	0.7394
1.20	0.0023	6.8810	0.6808
1.30	0.0022	6.9316	0.6302
1.40	0.0020	6.9753	0.5865
1.50	0.0019	7.0138	0.5480
1.70	0.0016	7.0765	0.4853
1.90	0.0015	7.1269	0.4349



$$K_a (1:1) = 117 \pm 12 \text{ M}^{-1}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}) = 2.88 \text{ ppm}$$

$$K_a (2:1) = 229 \pm 23 \text{ M}^{-1}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}) = 2.76 \text{ ppm}$$

Die Auswertung erfolgte unter Verwendung des Programms HOSTEST.

Rezeptor: **19d**  
 Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$   
 $T$  [°C]: 25  
 Substrat: TNF (**8**)

$M_R$  [g/mol]: 714.85

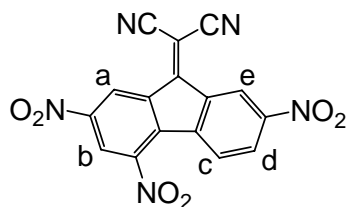
$M_S$  [g/mol]: 363.24

$m_R$  [mg]: 3.2

$m_S$  [mg]: 2.4

$V_0$  [mL]: 3

$[S]_0$  [mM]: 2.20



$\delta_0(\text{H}_a)$  [ppm] = 9.6871

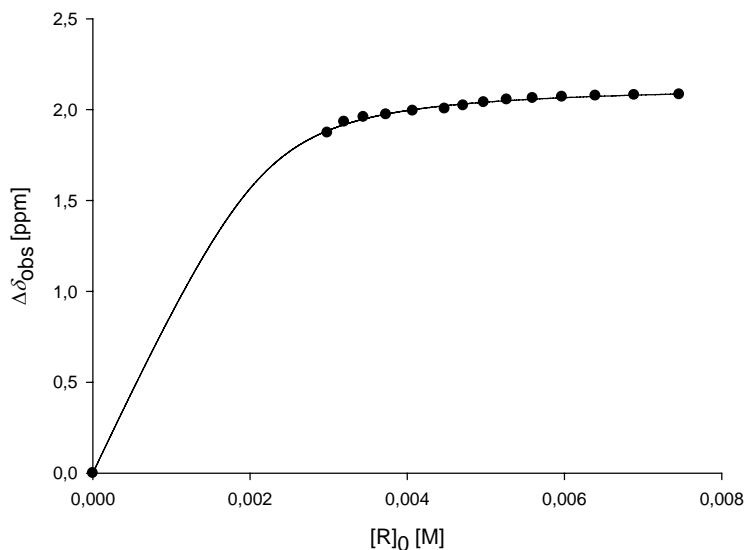
$\delta_0(\text{H}_b)$  [ppm] = 8.9483

$\delta_0(\text{H}_c)$  [ppm] = 8.2344

$\delta_0(\text{H}_d)$  [ppm] = 8.5758

$\delta_0(\text{H}_e)$  [ppm] = 9.5080

$V$ [mL]	$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_c)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_c)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_c)$ [ppm]
0.60	0.0075	6.1508	2.0837	2.0863
0.65	0.0069	6.1536	2.0808	2.0797
0.70	0.0064	6.1585	2.0760	2.0728
0.75	0.0060	6.1636	2.0709	2.0654
0.80	0.0056	6.1711	2.0633	2.0576
0.85	0.0053	6.1792	2.0553	2.0494
0.90	0.0050	6.1938	2.0406	2.0406
0.95	0.0047	6.2116	2.0228	2.0313
1.00	0.0045	6.2293	2.0052	2.0214
1.10	0.0041	6.2421	1.9923	1.9998
1.20	0.0037	6.2638	1.9706	1.9754
1.30	0.0034	6.2755	1.9589	1.9481
1.40	0.0032	6.3058	1.9286	1.9176
1.50	0.0030	6.3591	1.8753	1.8839



$K_a$  [ $\text{M}^{-1}$ ] =  $6944 \pm 777$

$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a)$  = 1.50 ppm

$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b)$  = n. d. ppm

$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_c)$  = 2.14 ppm

$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_d)$  = 1.86 ppm

$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_e)$  = n. d. ppm

**8@19d**:  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta_c$  [ppm] = 2.67 (d, 2H, H-27i, H-28i), 2.78 (d, 2H, H-27a, H-28a), 4.44 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 4.75 (s, 4H, H-9, H-11, H-22, H-24), 6.09 (d, 1H, **8**,  $\text{H}_c$ ), 6.49 (s, 4H, H-8, H-12, H-21, H-25), 6.72 (d, 1H, **8**,  $\text{H}_d$ ), 6.78 (dd, 4H, H-2, H-5, H-15, H-18), 7.00 (s, 4H, H-7, H-13, H-20, H-26), 6.88 (d, 4H, H-1, H-6, H-14, H-19), 6.85 (d, 4H, H-3, H-4, H-16, H-17), 8.18 (d, 1H, **8**,  $\text{H}_a$ ).

Rezeptor: **19d**  
 Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$   
 $T$  [°C]: 25  
 Substrat: (+)-TAPA (**81**)

$M_R$  [g/mol]: 714.85

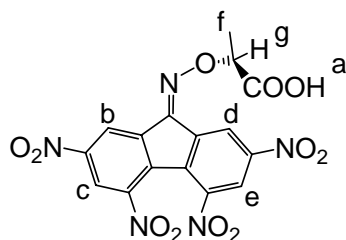
$M_S$  [g/mol]: 447.27

$m_R$  [mg]: 2.2

$m_S$  [mg]: 2.2

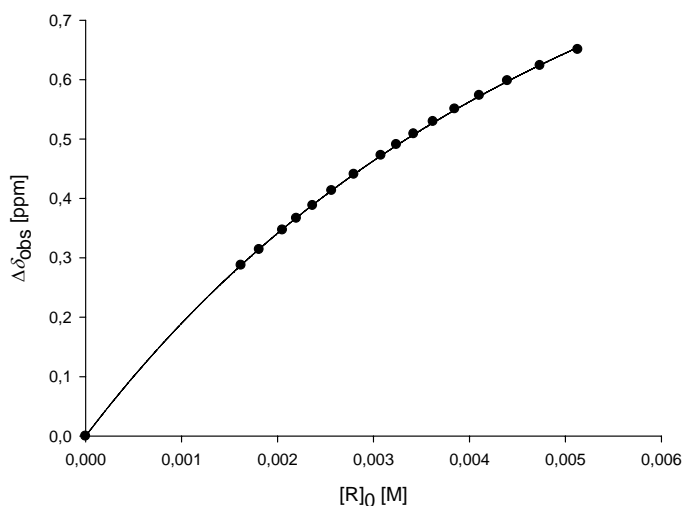
$V_0$  [mL]: 3

$[S]_0$  [mM]: 1.64



$\delta_0(\text{H}_a)$  [ppm] = n.d.  
 $\delta_0(\text{H}_b)$  [ppm] = 8.9131  
 $\delta_0(\text{H}_c)$  [ppm] = 8.9738  
 $\delta_0(\text{H}_d)$  [ppm] = 9.5872  
 $\delta_0(\text{H}_e)$  [ppm] = 8.9845  
 $\delta_0(\text{H}_f)$  [ppm] = 1.9064  
 $\delta_0(\text{H}_g)$  [ppm] = 5.3231

$V$ [mL]	$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_c)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_c)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_c)$ [ppm]
0.60	0.0051	8.3231	0.6507	0.6542
0.65	0.0047	8.3501	0.6237	0.6244
0.70	0.0044	8.3756	0.5982	0.5971
0.75	0.0041	8.4005	0.5733	0.5720
0.80	0.0038	8.4233	0.5505	0.5489
0.85	0.0036	8.4445	0.5293	0.5275
0.90	0.0034	8.4652	0.5086	0.5076
0.95	0.0032	8.4832	0.4906	0.4891
1.00	0.0031	8.5013	0.4725	0.4719
1.10	0.0028	8.5331	0.4407	0.4408
1.20	0.0026	8.5606	0.4132	0.4135
1.30	0.0024	8.5856	0.3882	0.3893
1.40	0.0022	8.6073	0.3665	0.3677
1.50	0.0021	8.6269	0.3469	0.3484
1.70	0.0018	8.6598	0.3140	0.3152
1.90	0.0016	8.6863	0.2875	0.2877



$$K_a [\text{M}^{-1}] = 203 \pm 18$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a) = \text{n. d. ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b) = 1.38 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_c) = 1.39 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_d) = 1.32 \text{ ppm}$$

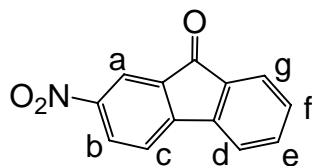
$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_e) = 1.27 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_f) = 0.17 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_g) = 0.48 \text{ ppm}$$

**81@19d**:  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta_c$  [ppm] = 1.74 (d, 3H, **81**,  $\text{H}_f$ ), 2.60 (d, 2H, H-27a, H-28a), 2.67 (d, 2H, H-27i, H-28i), 4.21 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 4.84 (q, 1H, **81**,  $\text{H}_g$ ), 4.61 (s, 4H, H-9, H-11, H-22, H-24), 6.77 (dd, 4H, H-2, H-5, H-15, H-18), 7.02 (d, 4H, H-1, H-6, H-14, H-19), 7.05 (s, 4H, H-8, H-12, H-21, H-25), 7.12 (s, 4H, H-7, H-13, H-20, H-26), 7.18 (d, 4H, H-3, H-4, H-16, H-17), 7.53 (d, 1H, **81**,  $\text{H}_b$ ), 7.58 (d, 1H, **81**,  $\text{H}_c$ ), 7.71 (d, 1H, **81**,  $\text{H}_e$ ), 8.27 (d, 1H, **81**,  $\text{H}_d$ ).

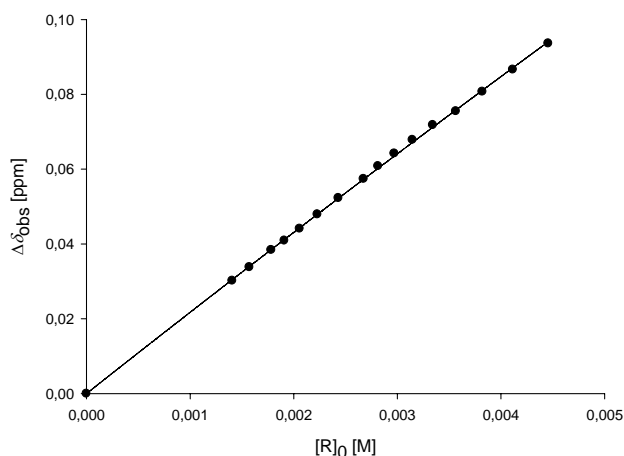
Rezeptor:	<b>19d</b>	$M_R$ [g/mol]:	714.85
Lösungsmittel:	$\text{CDCl}_3$	$M_S$ [g/mol]:	225.2
$T$ [°C]:	25	$m_R$ [mg]:	1.91
Substrat:	Nitro-Fluorenon ( <b>79</b> )	$m_S$ [mg]:	0.987



$\delta_0(\text{H}_a)$ [ppm]	= 8.4885
$\delta_0(\text{H}_b)$ [ppm]	= 8.4255
$\delta_0(\text{H}_c)$ [ppm]	= 7.7067
$\delta_0(\text{H}_d)$ [ppm]	= 7.7817
$\delta_0(\text{H}_e)$ [ppm]	= 7.6144
$\delta_0(\text{H}_f)$ [ppm]	= 7.4601
$\delta_0(\text{H}_g)$ [ppm]	= 7.6778

$V_0$ [mL]:	3
$[S]_0$ [mM] :	1.46

$V$ [mL]	$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_c)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_c)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_c)$ [ppm]
0.60	0.0045	7.6131	0.0936	0.0941
0.65	0.0041	7.6201	0.0866	0.0871
0.70	0.0038	7.6260	0.0807	0.0811
0.75	0.0036	7.6312	0.0755	0.0758
0.80	0.0033	7.6349	0.0718	0.0712
0.85	0.0031	7.6389	0.0678	0.0671
0.90	0.0030	7.6425	0.0642	0.0635
0.95	0.0028	7.6459	0.0608	0.0602
1.00	0.0027	7.6493	0.0574	0.0573
1.10	0.0024	7.6544	0.0523	0.0522
1.20	0.0022	7.6588	0.0479	0.0479
1.30	0.0021	7.6626	0.0441	0.0443
1.40	0.0019	7.6658	0.0409	0.0412
1.50	0.0018	7.6683	0.0384	0.0385
1.70	0.0016	7.6729	0.0338	0.0340
1.90	0.0014	7.6765	0.0302	0.0305



$$K_a [\text{M}^{-1}] = 9 \pm 5$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a) = 1.56 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b) = 1.86 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_c) = 2.49 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_d) = 2.02 \text{ ppm}$$

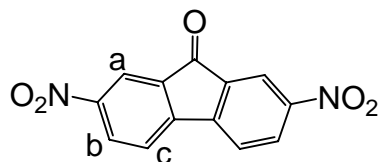
$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_e) = 1.65 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_f) = 1.34 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_g) = 1.88 \text{ ppm}$$

**79@19d:**  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta_c$  [ppm] = 2.41 (d, 2H, H-27i, H-28i), 3.29 (d, 2H, H-27a, H-28a), 4.18 (s, 4H, H-9, H-11, H-22, H-24), 4.23 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 5.22 (d, 1H, **79**,  $\text{H}_c$ ), 5.76 (d, 1H, **79**,  $\text{H}_d$ ), 5.80 (d, 1H, **79**,  $\text{H}_g$ ), 5.97 (dd, 1H, **79**,  $\text{H}_e$ ), 6.12 (dd, 1H, **79**,  $\text{H}_f$ ), 6.53 (d, 4H, H-3, H-4, H-16, H-17), 6.57 (dd, 1H, **79**,  $\text{H}_b$ ), 6.71 (s, 4H, H-8, H-12, H-21, H-25), 6.93 (d, 1H, **79**,  $\text{H}_a$ ), 7.03 (s, 4H, H-7, H-13, H-20, H-26), 7.15 (dd, 4H, H-2, H-5, H-15, H-18), 7.35 (d, 4H, H-1, H-6, H-14, H-19).

Rezeptor:	<b>19d</b>	$M_R$ [g/mol]:	714.85
Lösungsmittel:	$\text{CDCl}_3$	$M_S$ [g/mol]:	270.2
$T$ [°C]:	25	$m_R$ [mg]:	1.93
Substrat:	Dinitro-Fluorenon ( <b>80</b> )	$m_S$ [mg]:	1.209



$$\delta_0(\text{H}_a) [\text{ppm}] = 8.5984$$

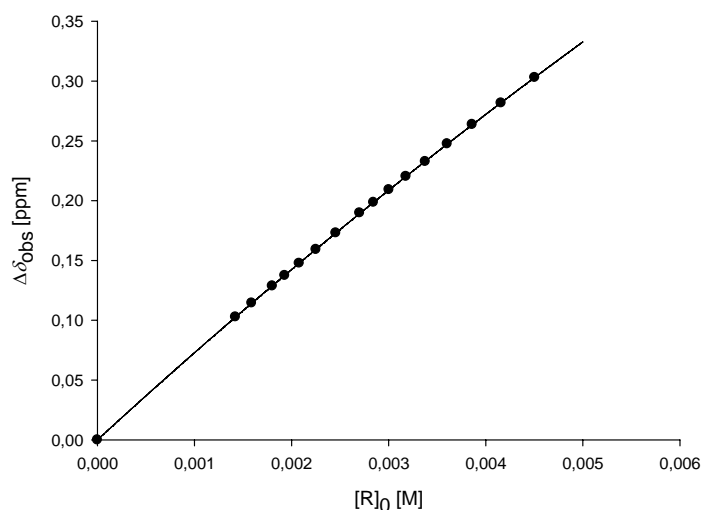
$$\delta_0(\text{H}_b) [\text{ppm}] = 8.5337$$

$$\delta_0(\text{H}_c) [\text{ppm}] = 7.8805$$

$$V_0 [\text{mL}]: 3$$

$$[S]_0 [\text{mM}]: 1.49$$

$V$ [mL]	$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_c)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_c)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_c)$ [ppm]
0.60	0.0045	7.5776	0.3029	0.3080
0.65	0.0042	7.5988	0.2817	0.2818
0.70	0.0039	7.6168	0.2637	0.2634
0.75	0.0036	7.6330	0.2475	0.2473
0.80	0.0034	7.6478	0.2327	0.2330
0.85	0.0032	7.6603	0.2202	0.2203
0.90	0.0030	7.6713	0.2092	0.2089
0.95	0.0028	7.6820	0.1985	0.1986
1.00	0.0027	7.6908	0.1897	0.1893
1.10	0.0025	7.7075	0.1730	0.1731
1.20	0.0023	7.7213	0.1592	0.1594
1.30	0.0021	7.7329	0.1476	0.1477
1.40	0.0019	7.7430	0.1375	0.1376
1.50	0.0018	7.7518	0.1287	0.1289
1.70	0.0016	7.7661	0.1144	0.1143
1.90	0.0014	7.7777	0.1028	0.1026



$$K_a [\text{M}^{-1}] = 26 \pm 1$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a) = 1.78 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b) = 1.60 \text{ ppm}$$

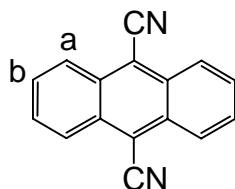
$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_c) = 2.96 \text{ ppm}$$

**80@19d:**  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta_c$  [ppm] = 2.74 (d, 2H, H-27i, H-28i), 2.90 (d, 2H, H-27a, H-28a), 4.47 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 4.57 (s, 4H, H-9, H-11, H-22, H-24), 4.92 (d, 2H, **80**, H<sub>c</sub>), 6.25 (s, 4H, H-7, H-13, H-20, H-26), 6.56 (d, 4H, H-1, H-6, H-14, H-19), 6.71 (s, 4H, H-8, H-12, H-21, H-25), 6.81 (d, 4H, H-3, H-4, H-16, H-17), 6.82 (d, 2H, **80**, H<sub>a</sub>), 6.86 (dd, 4H, H-2, H-5, H-15, H-18), 6.93 (dd, 2H, **80**, H<sub>b</sub>).



Rezeptor: **19d**  
 Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$   
 $T$  [°C]: 25  
 Substrat: 9,10-Dicyanoanthracen (**73**)

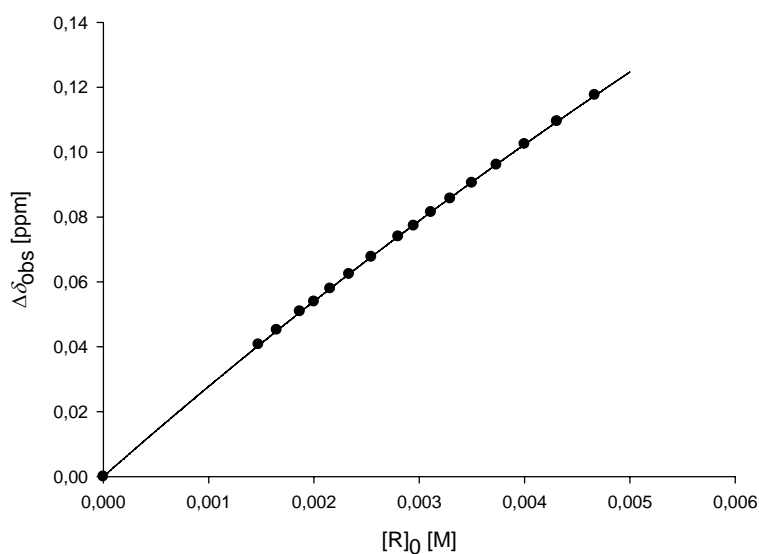
$M_R$  [g/mol]: 714.85  
 $M_S$  [g/mol]: 228.25  
 $m_R$  [mg]: 1.96  
 $m_S$  [mg]: 0.938  
 $V_0$  [mL]: 3  
 $[S]_0$  [mM]: 1.37



$$\delta_0(\text{H}_a) [\text{ppm}] = 8.5395$$

$$\delta_0(\text{H}_b) [\text{ppm}] = 7.8566$$

$V$ [mL]	$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_a)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_a)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_a)$ [ppm]
0.60	0.0046	8.4219	0.1176	0.1174
0.65	0.0042	8.4300	0.1095	0.1094
0.70	0.0039	8.4370	0.1025	0.1024
0.75	0.0037	8.4434	0.0961	0.0962
0.80	0.0034	8.4490	0.0905	0.0908
0.85	0.0032	8.4538	0.0857	0.0859
0.90	0.0030	8.4580	0.0815	0.0815
0.95	0.0029	8.4622	0.0773	0.0776
1.00	0.0027	8.4655	0.0740	0.0740
1.10	0.0025	8.4718	0.0677	0.0677
1.20	0.0023	8.4771	0.0624	0.0624
1.30	0.0021	8.4816	0.0579	0.0579
1.40	0.0020	8.4856	0.0539	0.0540
1.50	0.0018	8.4886	0.0509	0.0506
1.70	0.0016	8.4943	0.0452	0.0449
1.90	0.0014	8.4988	0.0407	0.0404



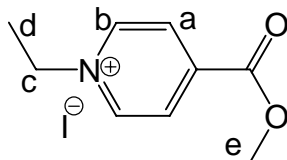
$$K_a [\text{M}^{-1}] = 32 \pm 2$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a) = 0.94 \text{ ppm}$$

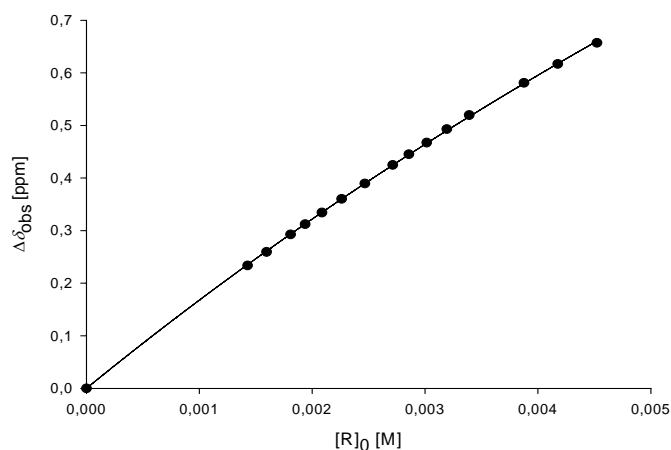
$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b) = 0.92 \text{ ppm}$$

**73@19d**:  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta_c$  [ppm] = 2.81 (d, 2H, H-27a, H-28a), 2.62 (d, 2H, H-27i, H-28i), 4.21 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 4.53 (s, 4H, H-9, H-11, H-22, H-24), 6.90 (d, 4H, H-3, H-4, H-16, H-17), 6.93 (m, 4H, **73**, H<sub>b</sub>), 7.14 (s, 4H, H-7, H-13, H-20, H-26), 7.17 (dd, 4H, H-2, H-5, H-15, H-18), 7.17 (s, 4H, H-8, H-12, H-21, H-25), 7.37 (d, 4H, H-1, H-6, H-14, H-19), 7.60 (m, 4H, **73**, H<sub>a</sub>).

Rezeptor:	<b>19d</b>	$M_R$ [g/mol]:	714.85
Lösungsmittel:	$\text{CDCl}_3$	$M_S$ [g/mol]:	293.11
$T$ [°C]:	25	$m_R$ [mg]:	1.94
Substrat:	Kosower Salz ( <b>71</b> )	$m_S$ [mg]:	1.26
	$\delta_0(\text{H}_a)$ [ppm] = 8.5762	$V_0$ [mL]:	3
	$\delta_0(\text{H}_b)$ [ppm] = 9.5558	$[\text{S}]_0$ [mM]:	1.43
	$\delta_0(\text{H}_c)$ [ppm] = 5.1612		
	$\delta_0(\text{H}_d)$ [ppm] = 1.8296		
	$\delta_0(\text{H}_e)$ [ppm] = 4.0986		



$V$ [mL]	$[\text{R}]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_a)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_a)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_a)$ [ppm]
0.60	0.0045	7.9192	0.6570	0.6602
0.65	0.0042	7.9595	0.6167	0.6174
0.70	0.0039	7.9952	0.5810	0.5798
0.80	0.0034	8.0567	0.5195	0.5168
0.85	0.0032	8.0833	0.4929	0.4902
0.90	0.0030	8.1091	0.4671	0.4661
0.95	0.0029	8.1311	0.4451	0.4443
1.00	0.0027	8.1516	0.4246	0.4245
1.10	0.0025	8.1866	0.3896	0.3897
1.20	0.0023	8.2162	0.3600	0.3602
1.30	0.0021	8.2421	0.3341	0.3348
1.40	0.0019	8.2641	0.3121	0.3128
1.50	0.0018	8.2837	0.2925	0.2935
1.70	0.0016	8.3169	0.2593	0.2612
1.90	0.0014	8.3425	0.2337	0.2353



$$K_a [\text{M}^{-1}] = 50 \pm 4$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a) = 3.75 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b) = 3.43 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_c) = 1.65 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_d) = 1.36 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_e) = 0.80 \text{ ppm}$$

**71@19d:**  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta_c$  [ppm] = 0.47 (t, 3H, **71**,  $\text{H}_d$ ), 2.72 (d, 2H, H-27a, H-28a), 2.60 (d, 2H, H-27i, H-28i), 3.30 (s, 3H, **71**,  $\text{H}_e$ ), 3.51 (q, 2H, **71**,  $\text{H}_c$ ), 4.00 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 4.57 (s, 4H, H-9, H-11, H-22, H-24), 4.83 (d, 2H, **71**,  $\text{H}_a$ ), 6.12 (d, 2H, **71**,  $\text{H}_b$ ), 7.60 (dd, 4H, H-2, H-5, H-15, H-18), 7.62 (s, 4H, H-8, H-12, H-21, H-25), 7.59 (d, 4H, H-3, H-4, H-16, H-17), 7.97 (d, 4H, H-1, H-6, H-14, H-19), 8.11 (s, 4H, H-7, H-13, H-20, H-26).

Rezeptor: **58b**  
 Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$   
 $T$  [°C]: 25  
 Substrat: TNF (**8**)

$M_R$  [g/mol]: 646.73

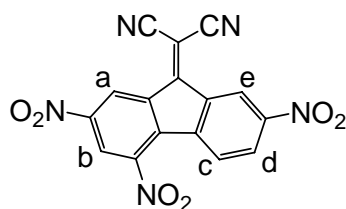
$M_S$  [g/mol]: 363.24

$m_R$  [mg]: 2.2

$m_S$  [mg]: 2.0

$V_0$  [mL]: 3

$[S]_0$  [mM]: 1.84



$\delta_0(\text{H}_a)$  [ppm] = 9.6871

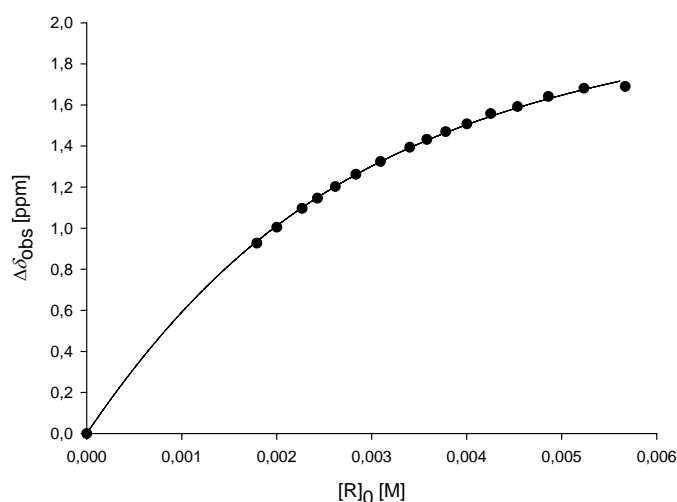
$\delta_0(\text{H}_b)$  [ppm] = 8.9483

$\delta_0(\text{H}_c)$  [ppm] = 8.2336

$\delta_0(\text{H}_d)$  [ppm] = 8.5758

$\delta_0(\text{H}_e)$  [ppm] = 9.5080

$V$ [mL]	$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_d)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_d)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_d)$ [ppm]
0.60	0.0057	6.8558	1.7200	1.7218
0.65	0.0052	6.8950	1.6808	1.6752
0.70	0.0049	6.9345	1.6413	1.6301
0.75	0.0045	6.9839	1.5919	1.5866
0.80	0.0043	7.0178	1.5580	1.5446
0.85	0.0040	7.0684	1.5074	1.5042
0.90	0.0038	7.1059	1.4699	1.4652
0.95	0.0036	7.1441	1.4317	1.4278
1.00	0.0034	7.1816	1.3942	1.3918
1.10	0.0031	7.2510	1.3248	1.3239
1.20	0.0028	7.3137	1.2621	1.2612
1.30	0.0026	7.3729	1.2029	1.2033
1.40	0.0024	7.4298	1.1460	1.1498
1.50	0.0023	7.4796	1.0962	1.1003
1.70	0.0020	7.5714	1.0044	1.0119
1.90	0.0018	7.6488	0.9270	0.9356



$$K_a [\text{M}^{-1}] = 611 \pm 48$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a) = 1.58 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b) = 1.01 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_c) = 1.90 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_d) = 2.37 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_e) = 1.55 \text{ ppm}$$

**8@58b**:  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 2.49, 2.58 (2d, 2H, H-23a, H-24a), 2.67 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.72, 2.75 (m, 2H, H-23i, H-24i), 4.36 (s, 2H, H-11, H-18 oder H-9, H-20), 4.36 (s, 2H, H-11, H-18 oder H-9, H-20), 6.21 (dd, 1H, **8**,  $\text{H}_d$ ), 6.34 (d, 1H, **8**,  $\text{H}_c$ ), 6.57 (m, 2H, H-14, H-15), 6.68 (s, 2H, H-7, H-22), 7.12 (s, 2H, H-12, H-17), 7.12 (s, 2H, H-8, H-21), 7.15 (dd, 2H, H-2, H-5), 7.21 (m, 2H, H-13, H-16), 7.27 (d, 2H, H-1, H-6), 7.35 (d, 2H, H-3, H-4), 7.94 (d, 1H, **8**,  $\text{H}_b$ ), 7.96 (d, 1H, **8**,  $\text{H}_e$ ), 8.10 (d, 1H, **8**,  $\text{H}_a$ ).

Rezeptor: **83b**  
 Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$   
 $T$  [°C]: 25  
 Substrat: TNF (**8**)

$M_R$  [g/mol]: 482.53

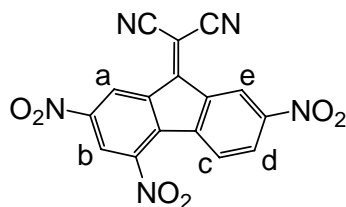
$M_S$  [g/mol]: 363.24

$m_R$  [mg]: 1.7

$m_S$  [mg]: 2.0

$V_0$  [mL]: 3

$[S]_0$  [mM]: 1.84



$\delta_0(\text{H}_a)$  [ppm] = 9.6871

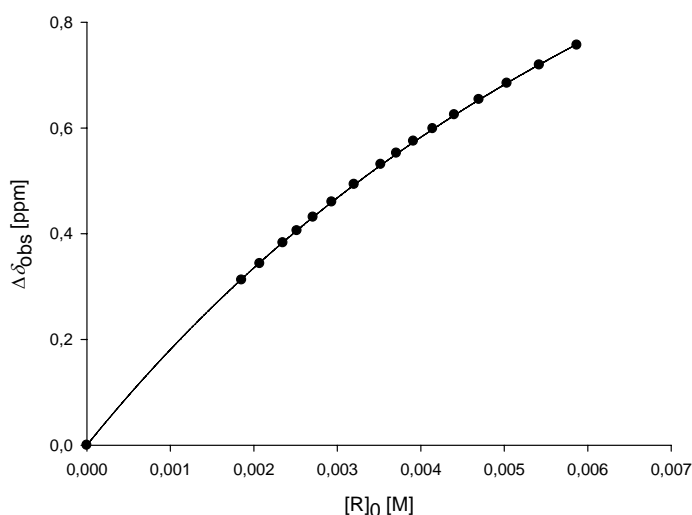
$\delta_0(\text{H}_b)$  [ppm] = 8.9483

$\delta_0(\text{H}_c)$  [ppm] = 8.2336

$\delta_0(\text{H}_d)$  [ppm] = 8.5758

$\delta_0(\text{H}_e)$  [ppm] = 9.5080

$V$ [mL]	$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_a)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_a)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_a)$ [ppm]
0.60	0.0059	8.9304	0.7567	0.7586
0.65	0.0054	8.9679	0.7192	0.7200
0.70	0.0050	9.0025	0.6846	0.6851
0.75	0.0047	9.0333	0.6538	0.6533
0.80	0.0044	9.0619	0.6252	0.6243
0.85	0.0041	9.0884	0.5987	0.5977
0.90	0.0039	9.1121	0.5750	0.5733
0.95	0.0037	9.1347	0.5524	0.5507
1.00	0.0035	9.1559	0.5312	0.5299
1.10	0.0032	9.1938	0.4933	0.4925
1.20	0.0029	9.2271	0.4600	0.4600
1.30	0.0027	9.2558	0.4313	0.4315
1.40	0.0025	9.2814	0.4057	0.4063
1.50	0.0023	9.3042	0.3829	0.3839
1.70	0.0021	9.3436	0.3435	0.3456
1.90	0.0019	9.3747	0.3124	0.3143



$$K_a [\text{M}^{-1}] = 123 \pm 3$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a) = 1.96 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b) = 1.20 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_c) = 1.35 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_d) = 1.30 \text{ ppm}$$

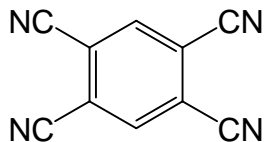
$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_e) = 1.76 \text{ ppm}$$

**8**@**83b**:  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta_c$  [ppm] = 2.51 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.76 (d, 1H, H-17a), 2.80(d,1H, H-17i), 4.44 (s, 2H, H-9, H-14), 6.54 (s, 2H, H-7, H-16), 6.81 (d, 2H, H-1, H-6), 6.83 (2H, H-11, H-12), 6.89 (d, 1H, **8**, H<sub>c</sub>), 6.94 (s, 2H, H-8, H-15), 7.16 (dd, 2H, H-2, H-5), 7.27 (dd, 1H, **8**, H<sub>d</sub>), 7.44 (d, 2H, H-3, H-4), 7.73 (d, 1H, **8**, H<sub>a</sub>), 7.75 (d, 1H, **8**, H<sub>b</sub>), 7.75 (d, 1H, **8**, H<sub>e</sub>).

Rezeptor:  
Lösungsmittel:  
 $T$  [°C]:  
Substrat:

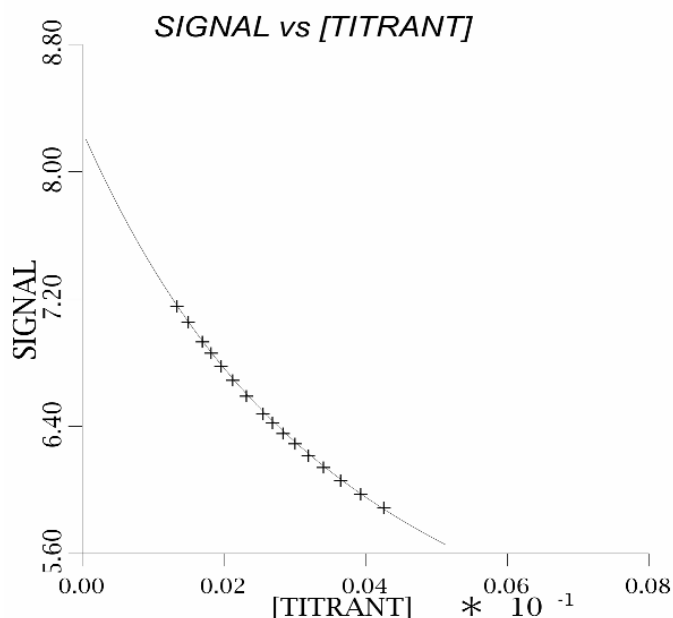
**20d**  
 $\text{CDCl}_3$   
25  
TCNB (**69**)

$M_R$  [g/mol]: 764.91  
 $M_S$  [g/mol]: 178.15  
 $m_R$  [mg]: 1.96  
 $m_S$  [mg]: 1.2  
 $V_0$  [mL]: 5  
 $[S]_0$  [mM]: 1.35



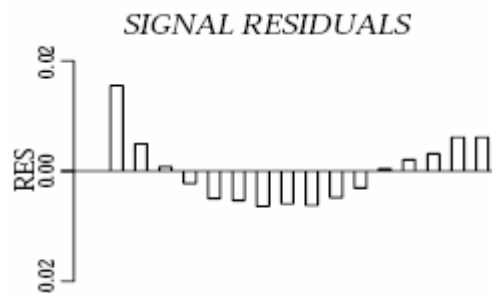
$$\delta_0 [\text{ppm}] = 8.2538$$

$V$ [mL]	$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H})$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H})$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H})$ [ppm]
0.60	0.0043	5.8905	2.3633	2.3761
0.65	0.0039	5.9771	2.2767	2.2796
0.70	0.0037	6.0631	2.1907	2.1901
0.75	0.0034	6.1439	2.1099	2.1068
0.80	0.0032	6.2192	2.0346	2.0291
0.85	0.0030	6.2917	1.9621	1.9567
0.90	0.0028	6.3587	1.8951	1.8889
0.95	0.0027	6.4229	1.8309	1.8254
1.00	0.0026	6.4824	1.7714	1.7659
1.10	0.0023	6.5928	1.6610	1.6573
1.20	0.0021	6.6913	1.5625	1.5607
1.30	0.0020	6.7812	1.4726	1.4745
1.40	0.0018	6.8605	1.3933	1.3970
1.50	0.0017	6.9316	1.3222	1.3271
1.70	0.0015	7.0559	1.1979	1.2059
1.90	0.0013	7.1572	1.0966	1.1046



$$K_a [\text{M}^{-1}] = 333 \pm 12$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} = 4.39 \text{ ppm}$$

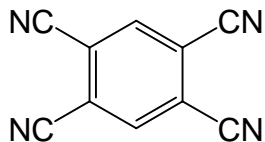


**69@20d:**  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta_c$  [ppm] = 2.61 (m, 2H, H-29a, H-29i), 2.71 (m, 2H, H-30a, H-30i), 3.86 (s, 2H, **69**), 4.23 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 4.69 (s, 2H, H-12, H-23), 4.94 (s, 2H, H-9, H-26), 7.52 (2dd, 4H, H-2, H-5, H-16, H-19), 7.64 (d, 2H, H-3, H-4 oder H-17, H-18), 7.66 (d, 4H, H-3, H-4 oder H-17, H-18), 7.84 (2d, 4H, H-1, H-6, H-15, H-20), 7.86 (s, H-11, H-24), 8.01 (s, 2H, H-8, H-27 oder H-13, H-22), 8.07 (s, 2H, H-8, H-27 oder H-13, H-22), 8.14, 8.21 (2s, 4H, H-7, H-14 H-21, H-28).

Rezeptor:  
Lösungsmittel:  
 $T$  [°C]:  
Substrat:

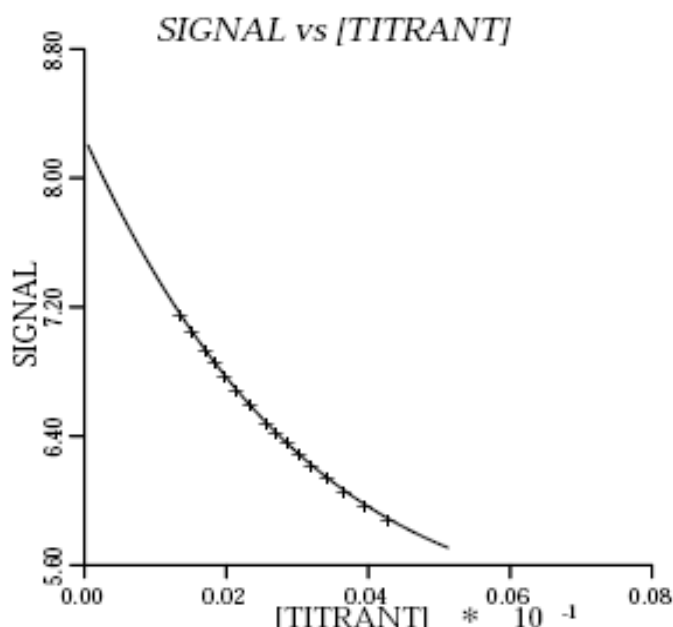
**20d**  
 $\text{CDCl}_3$   
25  
TCNB (**69**)

$M_R$  [g/mol]: 764.91  
 $M_S$  [g/mol]: 178.15  
 $m_R$  [mg]: 1.96  
 $m_S$  [mg]: 1.2  
 $V_0$  [mL]: 5  
 $[S]_0$  [mM]: 1.35



$$\delta_0 \text{ [ppm]} = 8.2538$$

$V$ [mL]	$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H})$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H})$ [ppm]
0.60	0.0043	5.8905	2.3633
0.65	0.0039	5.9771	2.2767
0.70	0.0037	6.0631	2.1907
0.75	0.0034	6.1439	2.1099
0.80	0.0032	6.2192	2.0346
0.85	0.0030	6.2917	1.9621
0.90	0.0028	6.3587	1.8951
0.95	0.0027	6.4229	1.8309
1.00	0.0026	6.4824	1.7714
1.10	0.0023	6.5928	1.6610
1.20	0.0021	6.6913	1.5625
1.30	0.0020	6.7812	1.4726
1.40	0.0018	6.8605	1.3933
1.50	0.0017	6.9316	1.3222
1.70	0.0015	7.0559	1.1979
1.90	0.0013	7.1572	1.0966

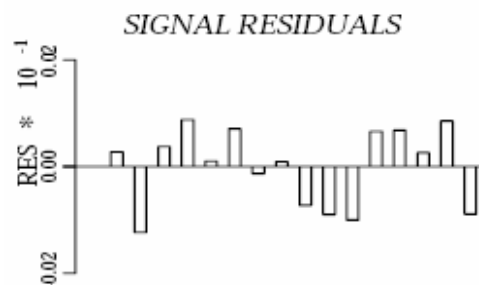


$$K_a (1:1) = 201 \pm 20 \text{ M}^{-1}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} = 6.19 \text{ ppm}$$

$$K_a (2:1) = 295 \pm 30 \text{ M}^{-1}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} = 2.25 \text{ ppm}$$



Die Auswertung erfolgte unter Verwendung des Programms HOSTEST.

Rezeptor:  
Lösungsmittel:  
 $T$  [°C]:  
Substrat:

**20d**  
 $\text{CDCl}_3$   
25  
Kosower Salz (**71**)

$M_R$  [g/mol]: 764.91

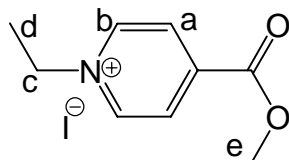
$M_S$  [g/mol]: 293.12

$m_R$  [mg]: 1.94

$m_S$  [mg]: 1.17

$V_0$  [mL]: 3

$[S]_0$  [mM]: 1.33



$\delta_0(\text{H}_a)$  [ppm] = 8.5762

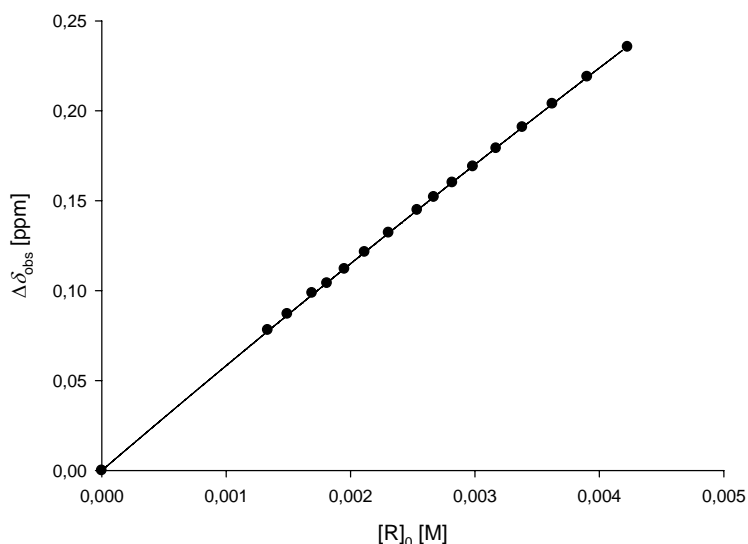
$\delta_0(\text{H}_b)$  [ppm] = 9.5558

$\delta_0(\text{H}_c)$  [ppm] = 5.1612

$\delta_0(\text{H}_d)$  [ppm] = 1.8296

$\delta_0(\text{H}_e)$  [ppm] = 4.0986

$V$ [mL]	$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_a)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_a)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_a)$ [ppm]
0.60	0.0042	8.3188	0.2355	0.2359
0.65	0.0039	8.3354	0.2189	0.2187
0.70	0.0036	8.3505	0.2038	0.2038
0.75	0.0034	8.3635	0.1908	0.1908
0.80	0.0032	8.3752	0.1791	0.1794
0.85	0.0030	8.3853	0.1690	0.1693
0.90	0.0028	8.3942	0.1601	0.1602
0.95	0.0027	8.4023	0.1520	0.1521
1.00	0.0025	8.4095	0.1448	0.1448
1.10	0.0023	8.4221	0.1322	0.1320
1.20	0.0021	8.4328	0.1215	0.1213
1.30	0.0020	8.4423	0.1120	0.1123
1.40	0.0018	8.4502	0.1041	0.1044
1.50	0.0017	8.4556	0.0987	0.0976
1.70	0.0015	8.4673	0.0870	0.0864
1.90	0.0013	8.4762	0.0781	0.0775



$$K_a [\text{M}^{-1}] = 15 \pm 2$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a) = 4.13 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b) = 4.12 \text{ ppm}$$

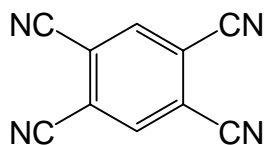
$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_c) = 2.44 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_d) = 2.16 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_e) = 1.33 \text{ ppm}$$

**71@20d:**  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta_c$  [ppm] = -0.33 (t, 3H, **71**,  $\text{H}_d$ ), 2.57 (m, 2H, H-30a, H-30i), 2.72 (q, 2H, **71**,  $\text{H}_e$ ), 2.77 (s, 3H, **71**,  $\text{H}_e$ ), 2.80 (m, 2H, H-29a, H-29i), 4.06 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 4.45 (d, 2H, **71**,  $\text{H}_a$ ), 4.74 (s, 2H, H-12, H-23), 4.80 (s, 2H, H-9, H-26), 5.44 (d, 2H, **71**,  $\text{H}_b$ ), 7.24 (d, 2H, H-3, H-4 oder H-17, H-18), 7.61(s, 2H, H-8, H-27 oder H-13, H-22), 7.61, 7.73 (2dd, 4H, H-2, H-5, H-16, H-19), 7.73(d, 4H, H-3, H-4 oder H-17, H-18), 7.76 (2d, 4H, H-1, H-6, H-15, H-20), 7.79 (s, H-11, H-24), 7.84, 8.00 (2s, 4H, H-7, H-14 H-21, H-28) 8.03 (s, 2H, H-8, H-27 oder H-13, H-22).

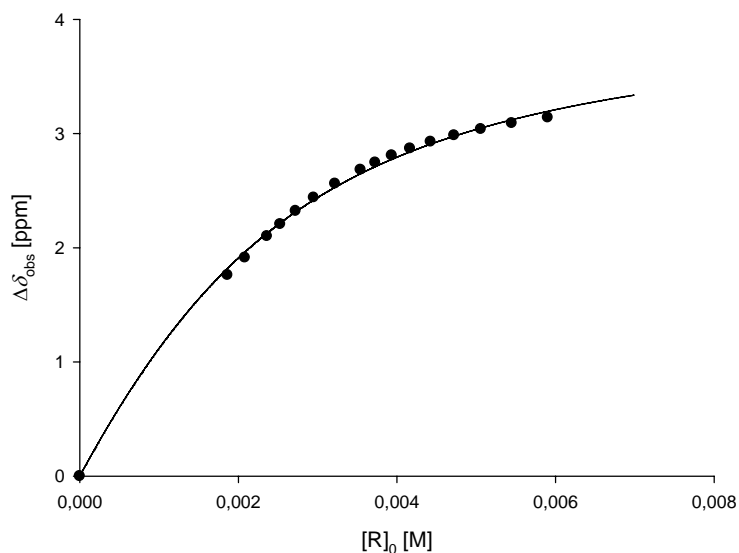
Rezeptor: *meso/rac*-**91b**  $M_R$  [g/mol]: 660.80  
 Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$   $M_S$  [g/mol]: 178.15  
 $T$  [°C]: 25  
 Substrat: TCNB (**69**)  $m_R$  [mg]: 2.34



$$\delta_0 \text{ [ppm]} = 8.2568$$

$m_S$  [mg]: 1.028  
 $V_0$  [mL]: 3  
 $[S]_0$  [mM]: 1.92

$V$ [mL]	$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H})$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H})$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H})$ [ppm]
0.60	0.0059	5.1166	3.1402	3.1952
0.65	0.0054	5.1660	3.0908	3.1211
0.70	0.0051	5.2181	3.0387	3.0484
0.75	0.0047	5.2724	2.9844	2.9774
0.80	0.0044	5.3290	2.9278	2.9080
0.85	0.0042	5.3872	2.8696	2.8404
0.90	0.0039	5.4483	2.8085	2.7746
0.95	0.0037	5.5103	2.7465	2.7107
1.00	0.0035	5.5741	2.6827	2.6486
1.10	0.0032	5.6957	2.5611	2.5301
1.20	0.0030	5.8173	2.4395	2.4189
1.30	0.0027	5.9351	2.3217	2.3149
1.40	0.0025	6.0506	2.2062	2.2177
1.50	0.0024	6.1560	2.1008	2.1269
1.70	0.0021	6.3432	1.9136	1.9630
1.90	0.0019	6.4967	1.7601	1.8197



$$K_a [\text{M}^{-1}] = 776 \pm 106$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}) = 4.13 \text{ ppm}$$

**69@91b**:  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta_c$  [ppm] = 2.00 (s, 8H, H-22, H-22', H-23, H-23', H-26, H-26', H-27, H-27'), 2.44(d, 2H, H-19a, H-19'a, H-20a, H-20'a), 2.56 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.73 (d, 2H, H-19i, H-19'i, H-20i, H-20'i), 3.21 (s, 8H, H-21, H-21', H-24, H-24', H-25, H-25', H-28, H-28'), 4.13 (s, 2H, **69**), 4.33 (m, 4H, H-6, H-6', H-8, H-8', H-15, H-15', H-17, H-17'), 6.19 (s, 2H, H-1, H-1', H-10', H-13), 6.40 (d, 2H, H-3, H-3', H-11, H-12'), 7.06 (d, 2H, H-4, H-4', H-10, H-13'), 7.24 (s, 4H, H-5, H-5', H-9, H-9', H-14, H-14', H-18, H-18').



Rezeptor: *meso/rac-91b*  
 Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$   
 $T$  [°C]: 25  
 Substrat: Kosower Salz (**71**)

$M_R$  [g/mol]: 660.8

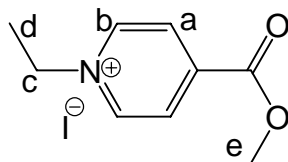
$M_S$  [g/mol]: 293.12

$m_R$  [mg]: 2.71

$m_S$  [mg]: 1.872

$V_0$  [mL]: 3

$[S]_0$  [mM]: 2.13



$\delta_0(\text{H}_a)$  [ppm] = 8.5762

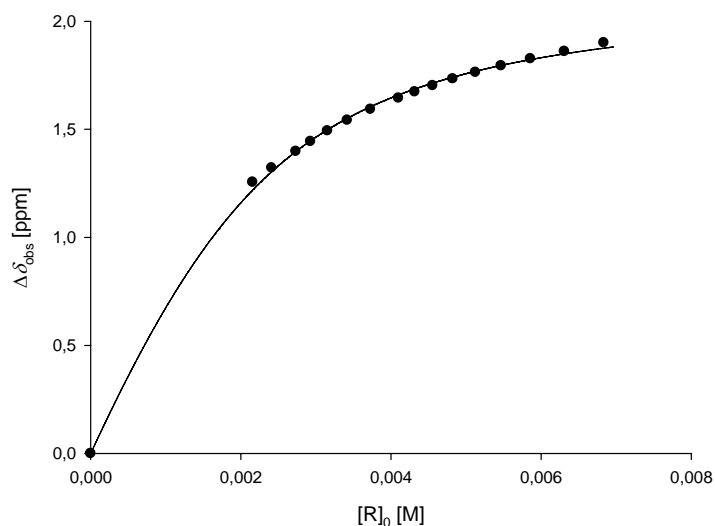
$\delta_0(\text{H}_b)$  [ppm] = 9.4535

$\delta_0(\text{H}_c)$  [ppm] = 5.1612

$\delta_0(\text{H}_d)$  [ppm] = 1.8296

$\delta_0(\text{H}_e)$  [ppm] = 4.0986

$V$ [mL]	$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_b)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_b)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_b)$ [ppm]
0.60	0.0068	7.5534	1.9000	1.8755
0.65	0.0063	7.5933	1.8602	1.8493
0.70	0.0059	7.6269	1.8266	1.8227
0.75	0.0055	7.6591	1.7944	1.7958
0.80	0.0051	7.6900	1.7635	1.7687
0.85	0.0048	7.7203	1.7332	1.7414
0.90	0.0046	7.7513	1.7022	1.7140
0.95	0.0043	7.7803	1.6732	1.6866
1.00	0.0041	7.8086	1.6449	1.6592
1.10	0.0037	7.8608	1.5927	1.6047
1.20	0.0034	7.9117	1.5418	1.5510
1.30	0.0032	7.9607	1.4928	1.4984
1.40	0.0029	8.0097	1.4438	1.4472
1.50	0.0027	8.0555	1.3980	1.3977
1.70	0.0024	8.1322	1.3213	1.3044
1.90	0.0022	8.1986	1.2549	1.2191



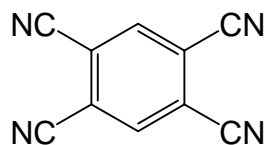
$$K_a [\text{M}^{-1}] = 1379 \pm 140$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b) = 2.15 \text{ ppm}$$

**71@91b**:  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta_c$  [ppm] = 0.75 (t, 3H, **71**,  $\text{H}_d$ ), 2.03 (s, 8H, H-22, H-22', H-23, H-23', H-26, H-26', H-27, H-27'), 2.44 (d, 2H, H-19a, H-19'a, H-20a, H-20'a), 2.58 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.66 (d, 2H, H-19i, H-19'i, H-20i, H-20'i), 3.24 (s, 8H, H-21, H-21', H-24, H-24', H-25, H-25', H-28, H-28'), 3.46 (q, 2H, **71**,  $\text{H}_c$ ), 4.06 (s, 3H, **71**,  $\text{H}_e$ ), 4.28 (m, 4H, H-6, H-6', H-8, H-8', H-15, H-15', H-17, H-17'), 6.14 (s, 2H, H-1, H-1', H-10', H-13), 6.67 (d, 2H, H-3, H-3', H-11, H-12'), 6.91 (d, 2H, **71**,  $\text{H}_a$ ), 7.13 (d, 2H, H-4, H-4', H-10, H-13'), 7.14 (s, 4H, H-5, H-5', H-9, H-9', H-14, H-14', H-18, H-18'), 7.30 (d, 2H, **71**,  $\text{H}_b$ ).

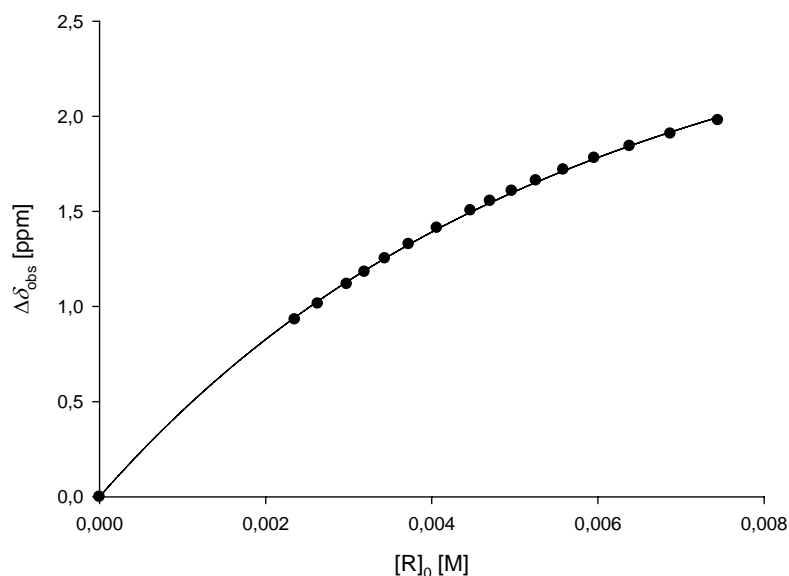
Rezeptor: *meso/rac-91d*  
 Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$   
 $T$  [°C]: 25  
 Substrat: TCNB (**69**)

$M_R$  [g/mol]: 604.39  
 $M_S$  [g/mol]: 178.15  
 $m_R$  [mg]: 2.7  
 $m_S$  [mg]: 1.3  
 $V_0$  [mL]: 3  
 $[S]_0$  [mM]: 2.43



$$\delta_0[\text{ppm}] = 8.2568$$

$V$ [mL]	$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H})$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H})$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H})$ [ppm]
0.60	0.0074	6.2782	1.9786	1.9945
0.65	0.0069	6.3483	1.9085	1.9165
0.70	0.0064	6.4137	1.8431	1.8439
0.75	0.0060	6.4763	1.7805	1.7760
0.80	0.0056	6.5373	1.7195	1.7125
0.85	0.0053	6.5948	1.6620	1.6531
0.90	0.0050	6.6491	1.6077	1.5973
0.95	0.0047	6.7021	1.5547	1.5450
1.00	0.0045	6.7521	1.5047	1.4958
1.10	0.0041	6.8438	1.4130	1.4057
1.20	0.0037	6.9293	1.3275	1.3253
1.30	0.0034	7.0043	1.2525	1.2533
1.40	0.0032	7.0747	1.1821	1.1884
1.50	0.0030	7.1384	1.1184	1.1297
1.70	0.0026	7.2420	1.0148	1.0278
1.90	0.0024	7.3248	0.9320	0.9423

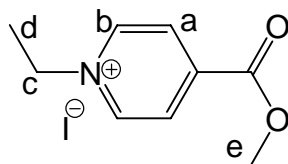


$$K_a [\text{M}^{-1}] = 214 \pm 14$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}) = 3.53 \text{ ppm}$$

**69@91d**:  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 2.01 (s, 8H, H-22, H-22', H-23, H-23', H-26, H-26', H-27, H-27'), 2.42 (d, 2H, H-19a, H-19'a, H-20a, H-20'a), 2.64 (d, 2H, H-19i, H-19'i, H-20i, H-20'i), 3.15 (s, 8H, H-21, H-21', H-24, H-24', H-25, H-25', H-28, H-28'), 4.17, 4.17, 4.21 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 4.63 (s, 4H, H-6, H-6', H-8, H-8', H-15, H-15', H-17, H-17'), 4.73 (s, 2H, **69**), 6.04 (s, 2H, H-1, H-1', H-10', H-13), 6.26 (d, 2H, H-3, H-3', H-11, H-12'), 6.92 (d, 2H, H-4, H-4', H-10, H-13'), 7.05 (s, 4H, H-5, H-5', H-9, H-9', H-14, H-14', H-18, H-18').

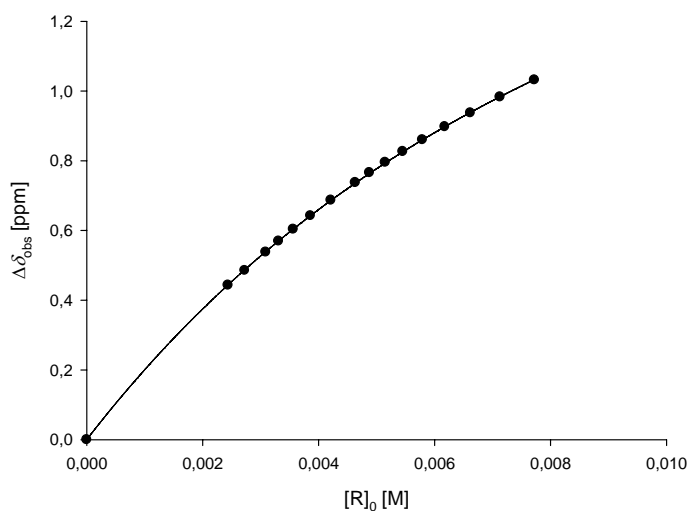
Rezeptor:	<i>meso/rac</i> - <b>91d</b>	$M_R$ [g/mol]:	604.39
Lösungsmittel:	$\text{CDCl}_3$	$M_S$ [g/mol]:	293.12
$T$ [°C]:	25	$m_R$ [mg]:	2.8
Substrat:	Kosower Salz ( <b>71</b> )	$m_S$ [mg]:	2.13



$\delta_0(\text{H}_a)$ [ppm]	8.5762
$\delta_0(\text{H}_b)$ [ppm]	9.5481
$\delta_0(\text{H}_c)$ [ppm]	5.1612
$\delta_0(\text{H}_d)$ [ppm]	1.8296
$\delta_0(\text{H}_e)$ [ppm]	4.0986

$V_0$ [mL]:	3
$[\text{S}]_0$ [mM]:	2.42

$V$ [mL]	$[\text{R}]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}(\text{H}_b)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}(\text{H}_b)$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}(\text{H}_b)$ [ppm]
0.60	0.0077	8.5164	1.0317	1.0328
0.65	0.0071	8.5650	0.9831	0.9837
0.70	0.0066	8.6108	0.9373	0.9389
0.75	0.0062	8.6503	0.8978	0.8979
0.80	0.0058	8.6876	0.8605	0.8602
0.85	0.0055	8.7214	0.8267	0.8255
0.90	0.0051	8.7526	0.7955	0.7934
0.95	0.0049	8.7820	0.7661	0.7637
1.00	0.0046	8.8105	0.7376	0.7360
1.10	0.0042	8.8612	0.6869	0.6863
1.20	0.0039	8.9057	0.6424	0.6427
1.30	0.0036	8.9444	0.6038	0.6042
1.40	0.0033	8.9786	0.5696	0.5701
1.50	0.0031	9.0102	0.5379	0.5396
1.70	0.0027	9.0628	0.4853	0.4873
1.90	0.0024	9.1048	0.4433	0.4442



$$K_a [\text{M}^{-1}] = 117 \pm 2$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_a) = 2.07 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_b) = 2.35 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_c) = 1.32 \text{ ppm}$$

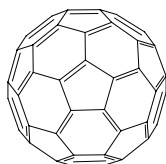
$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_d) = 0.93 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H}_e) = 0.16 \text{ ppm}$$

**71@91d:**  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta_c$  [ppm] = 0.90 (t, 3H, **71**,  $\text{H}_d$ ), 2.00 (s, 8H, H-22, H-22', H-23, H-23', H-26, H-26', H-27, H-27'), 2.40 (d, 2H,  $^2J(\text{H-19i}, \text{H-19a})=7.15\text{Hz}$ , H-19a, H-19'a, H-20a, H-20'a), 2.59 (d, 2H, H-19i, H-19'i, H-20i, H-20'i), 3.21 (s, 8H, H-21, H-21', H-24, H-24', H-25, H-25', H-28, H-28'), 3.84 (q, 2H, **71**,  $\text{H}_e$ ), 3.94 (s, 3H, **71**,  $\text{H}_e$ ), 4.01, 4.04, 4.05 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 4.46 (s, 4H, H-6, H-6', H-8, H-8', H-15, H-15', H-17, H-17'), 6.10 (s, 2H, H-1, H-1', H-10', H-13), 6.51 (d, 2H, **71**,  $\text{H}_a$ ), 6.59 (d, 2H,  $^3J(\text{H-10}, \text{H-11})=8.8\text{Hz}$ , H-3, H-3', H-11, H-12'), 6.93 (s, 4H, H-5, H-5', H-9, H-9', H-14, H-14', H-18, H-18'), 7.05 (d, 2H, H-4, H-4', H-10, H-13'), 7.20 (d, 2H, **71**,  $\text{H}_b$ ).

### 4.4.1.2 $^{13}\text{C}$ -NMR-Titration des Komplexes **84@20d** mit konstanter Substratkonzentration

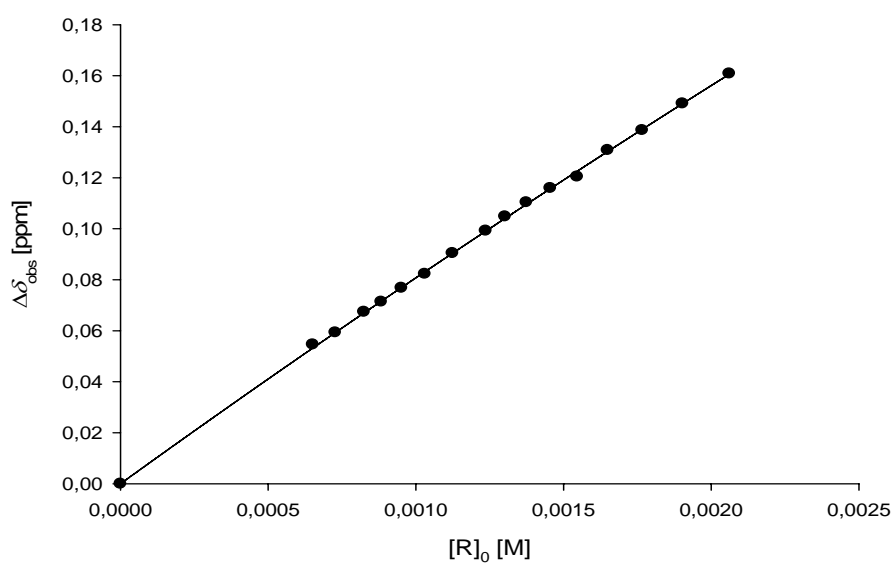
Rezeptor: **20d**  
 Lösungsmittel: Benzol- $d_6$   
 $T$  [°C]: 25  
 Substrat:  $\text{C}_{60}$  (**84**)



$$\delta_0 [\text{ppm}] = 143.2878$$

$M_R$  [g/mol]: 764.91  
 $M_S$  [g/mol]: 720.67  
 $m_R$  [mg]: 0.97  
 $m_S$  [mg]: 2.9  
 $V_0$  [mL]: 6  
 $[S]_0$  [mM]: 0.67

$V$ [mL]	$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}$ [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}$ [ppm]
0.60	0.0021	143.1270	0.1608	0.1606
0.65	0.0020	143.1387	0.1491	0.1490
0.70	0.0018	143.1492	0.1386	0.1390
0.75	0.0017	143.1570	0.1308	0.1302
0.80	0.0016	143.1674	0.1204	0.1225
0.85	0.0015	143.1719	0.1159	0.1157
0.90	0.0014	143.1775	0.1103	0.1095
0.95	0.0013	143.1830	0.1048	0.1040
1.00	0.0013	143.1886	0.0992	0.0991
1.10	0.0012	143.1974	0.0904	0.0904
1.20	0.0011	143.2055	0.0823	0.0831
1.30	0.0010	143.2110	0.0768	0.0769
1.40	0.0009	143.2165	0.0713	0.0716
1.50	0.0008	143.2204	0.0674	0.0670
1.70	0.0007	143.2285	0.0593	0.0593
1.90	0.0007	143.2332	0.0546	0.0532

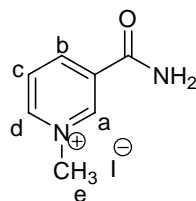


$$K_a [\text{M}^{-1}] = 36 \pm 12$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} = 2.31 \text{ ppm}$$

4.4.1.3  $^1\text{H}$ -NMR-Verdünnungstitrationen

Rezeptor:	<b>91f</b>	$M_{\text{R}}$ [g/mol]:	744.61
Lösungsmittel:	Methanol- $d_4$	$M_{\text{S}}$ [g/mol]:	264.07
$T$ [°C]:	25	$m_{\text{R}}$ [mg]:	2.78
Substrat:	NMNA ( <b>103</b> )	$m_{\text{S}}$ [mg]:	0.97
		$V_0$ [mL]:	1.3



$$\delta_0 (\text{H}_a) [\text{ppm}] = 9.377$$

$$\delta_0 (\text{H}_b) [\text{ppm}] = 8.941$$

$$\delta_0 (\text{H}_c) [\text{ppm}] = 8.191$$

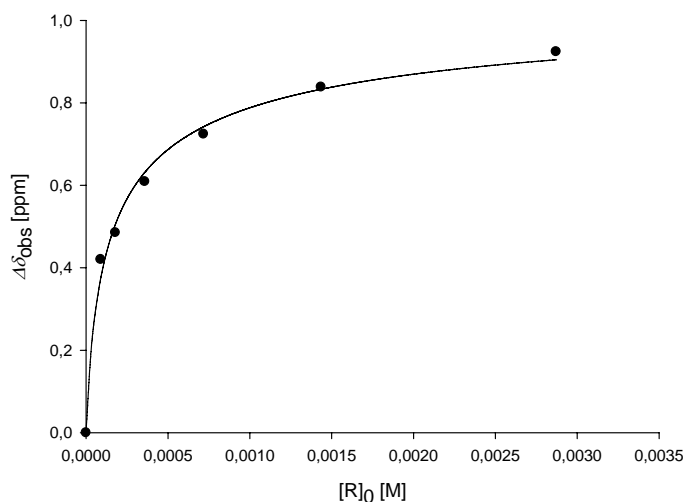
$$\delta_0 (\text{H}_d) [\text{ppm}] = 9.045$$

$$\delta_0 (\text{H}_e) [\text{ppm}] = 4.480$$

$$[\text{R}]_0 [\text{mM}]: \quad 2.87$$

$$[\text{S}]_0 [\text{mM}]: \quad 2.83$$

$[\text{R}]_0 [\text{M}]$	$[\text{S}]_0 [\text{M}]$	$\delta_{\text{obs}} (\text{H}_d) [\text{ppm}]$	$\Delta\delta_{\text{obs}} (\text{H}_d) [\text{ppm}]$	$\Delta\delta_{\text{calc}} (\text{H}_d) [\text{ppm}]$
0.0029	0.0028	8.1210	0.9240	0.9045
0.0014	0.0014	8.2070	0.8380	0.8330
0.0007	0.0007	8.3210	0.7240	0.7421
0.0004	0.0004	8.4360	0.6090	0.6317
0.0002	0.0002	8.5600	0.4850	0.5060
0.0001	0.0001	8.6250	0.4200	0.3759



$$K_a [\text{M}^{-1}] = 8618 \pm 758$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}_a) [\text{ppm}] = 1.10$$

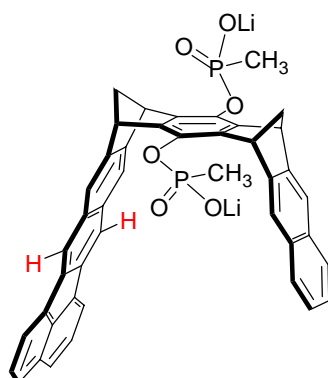
$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}_b) [\text{ppm}] = \text{n. d.}$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}_c) [\text{ppm}] = \text{n. d.}$$

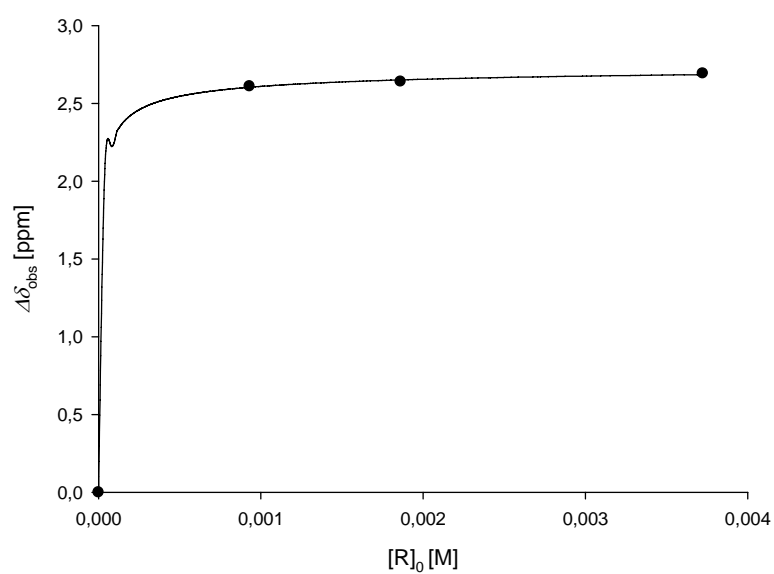
$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}_d) [\text{ppm}] = 1.11$$

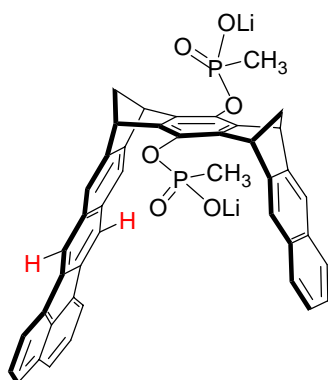
$$\Delta\delta_{\text{max}} (\text{H}_e) [\text{ppm}] = 0.92$$

**103@91f:**  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 25 °C):  $\delta_c$  [ppm] = 1.64 (d, 12H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.97 (bs, 16H, H-22, H-23, H-26, H-27, H-22', H-23', H-26', H-27'), 2.40 (d, 4H, H-19a, H-20a, H-19'a, H-20'a), 2.71 (d, 4H, H-19i, H-20i, H-19'i, H-20'i), 3.08 (bs, 16H, H-21, H-24, H-25, H-28, H-21', H-24', H-25', H-28'), 3.56 (bs, 3H, **103**,  $\text{H}_e$ ), 4.74 (s, 8H, H-6, H-8, H-15, H-17, H-6', H-8', H-15', H-17'), 5.84, 5.96 (bs, 4H, H-1, H-13, H-1', H-10'), 6.34 (m, 4H, H-3, H-11, H-3', H-12'), 6.88, 6.97 (d, 4H, H-4, H-10, H-4', H-13'), 7.05, 7.10, 7.13, 7.18 (s, 8H, H-5, H-9, H-14, H-18, H-5', H-9', H-14', H-18'), 7.94 (d, 1H, **103**,  $\text{H}_d$ ), 8.28 (s, 1H, **103**,  $\text{H}_a$ ).

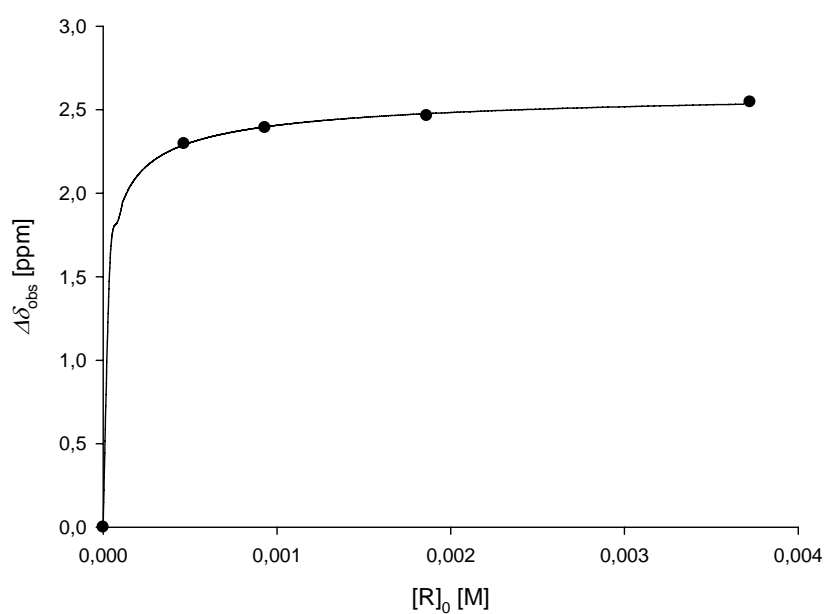
Rezeptor: **58f** $M_R$  [g/mol]: 730.53Lösungsmittel: D<sub>2</sub>O $m_R$  [mg]: 5.44 $T$  [°C]: 50 $V_0$  [mL]: 2 $[R]_0$  [mM]: 3.72 $\delta_0$  (H-7) [ppm] = 8.06 (CD<sub>3</sub>OD)

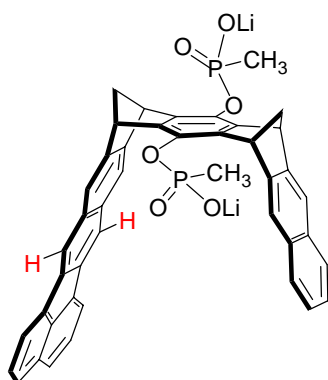
$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}$ (H-7) [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}$ (H-7) [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}$ (H-7) [ppm]
0.00372332	5.368	2.692	2.685
0.00186166	5.420	2.640	2.651
0.00093083	5.451	2.609	2.604

 $K_a$  [M<sup>-1</sup>] = 142300 ± 14200 $\Delta\delta_{\text{max}}$ (H-7) [ppm] = 2.77

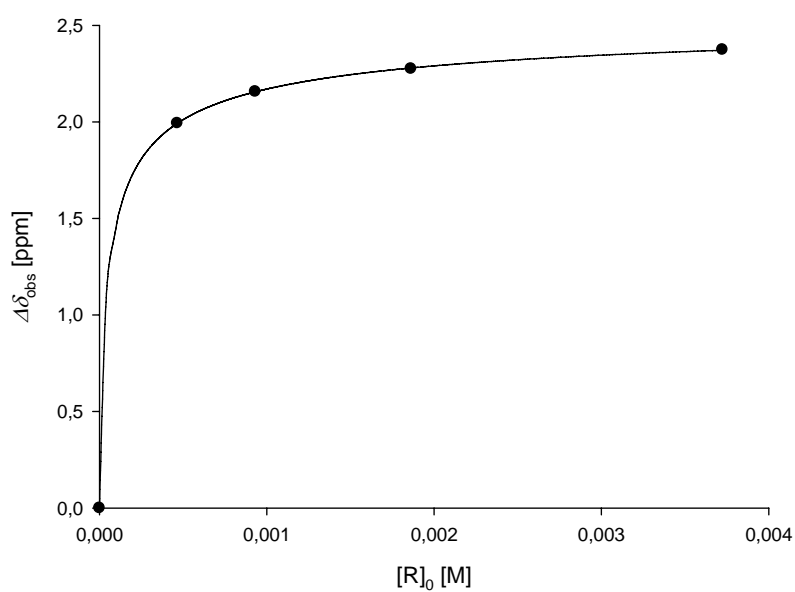
Rezeptor: **58f** $M_R$  [g/mol]: 730.53Lösungsmittel: D<sub>2</sub>O $m_R$  [mg]: 5.44 $T$  [°C]: 65 $V_0$  [mL]: 2 $[R]_0$  [mM]: 3.72 $\delta_0$  (H-7) [ppm] = 8.06 (CD<sub>3</sub>OD)

$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}$ (H-7) [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}$ (H-7) [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}$ (H-7) [ppm]
0.00372332	5.514	2.546	2.534
0.00186166	5.596	2.464	2.477
0.00093083	5.668	2.392	2.397
0.00046542	5.764	2.296	2.290

 $K_a$  [M<sup>-1</sup>] = 43500 ± 4400 $\Delta\delta_{\text{max}}$ (H-7) [ppm] = 2.62

Rezeptor: **58f** $M_R$  [g/mol]: 730.53Lösungsmittel: D<sub>2</sub>O $m_R$  [mg]: 5.44 $T$  [°C]: 80 $V_0$  [mL]: 2 $[R]_0$  [mM]: 3.72 $\delta_0$  (H-7) [ppm] = 8.06 (CD<sub>3</sub>OD)

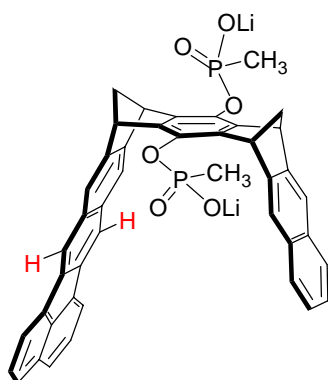
$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}$ (H-7) [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}$ (H-7) [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}$ (H-7) [ppm]
0.00372332	5.686	2.374	2.371
0.00186166	5.785	2.275	2.279
0.00093083	5.903	2.157	2.156
0.00046542	6.067	1.993	1.993



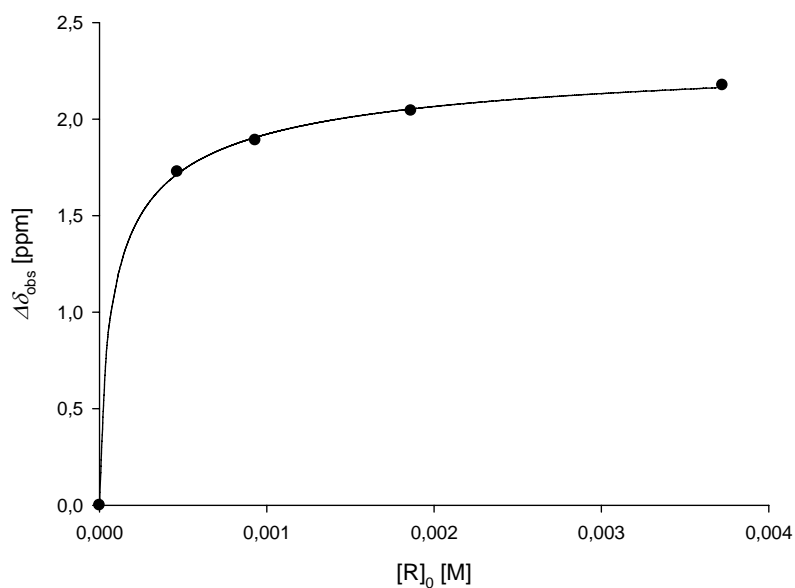
$$K_a [\text{M}^{-1}] = 14700 \pm 1041$$

$$\Delta\delta_{\text{max}}(\text{H-7}) [\text{ppm}] = 2.61$$



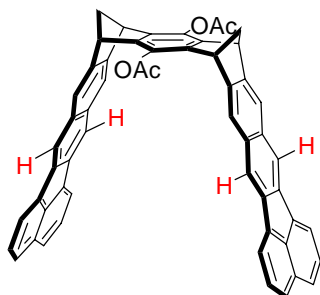
Rezeptor: **58f** $M_R$  [g/mol]: 730.53Lösungsmittel: D<sub>2</sub>O $m_R$  [mg]: 5.44 $T$  [°C]: 95 $V_0$  [mL]: 2 $[R]_0$  [mM]: 3.72 $\delta_0$  (H-7) [ppm] = 8.06 (CD<sub>3</sub>OD)

$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}$ (H-7) [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}$ (H-7) [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}$ (H-7) [ppm]
0.00372332	5.884	2.176	2.164
0.00186166	6.017	2.043	2.052
0.00093083	6.169	1.891	1.905
0.00046542	6.333	1.727	1.716

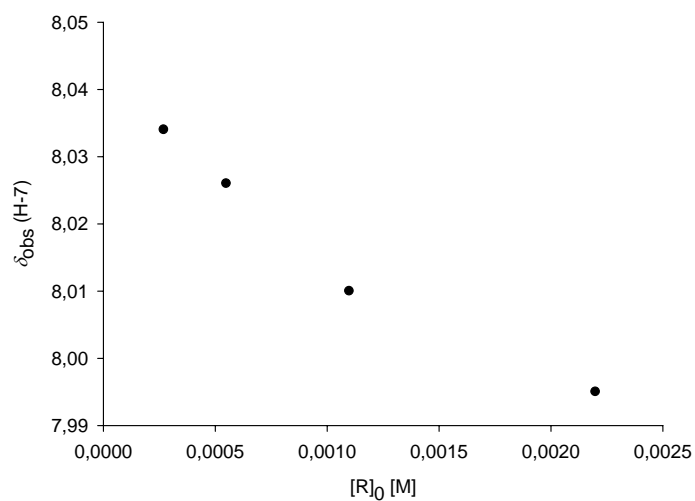
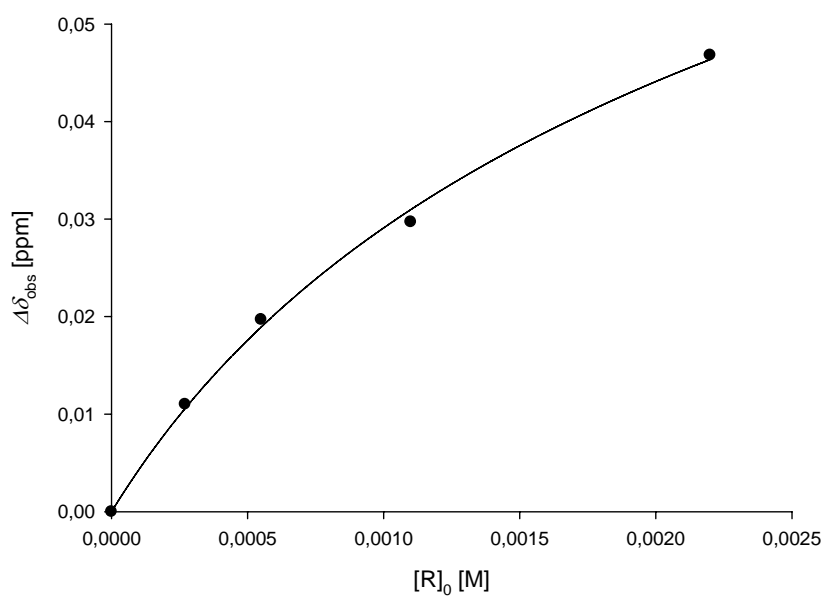


$$K_a [M^{-1}] = 8200 \pm 721$$

$$\Delta\delta_{\text{max}} (H_a) [\text{ppm}] = 2.46$$

Rezeptor: **19b** $M_R$  [g/mol]: 770.88Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$  $m_R$  [mg]: 3.391 $T$  [°C]: 25 $V_0$  [mL]: 2 $[R]_0$  [mM]: 2.20 $\delta_0$  (H-7) [ppm] = 8.045 ( $\text{CDCl}_3$ )\*

$[R]_0$ [M]	$\delta_{\text{obs}}$ (H-7) [ppm]	$\Delta\delta_{\text{obs}}$ (H-7) [ppm]	$\Delta\delta_{\text{calc}}$ (H-7) [ppm]
0.002199434	7.995	0.050	0.046
0.001099717	8.010	0.035	0.031
0.000549859	8.026	0.019	0.019
0.000270422	8.034	0.011	0.011

\* extrapoliert für  $[R]_0 \approx 0$

#### 4.4.2 Bestimmung der Assoziationskonstanten $K_a$ durch Fluoreszenztitrationen

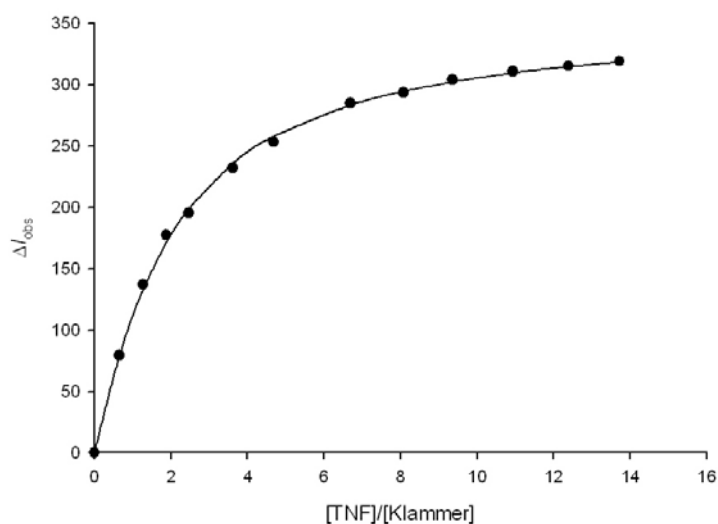
Die Bestimmung der Assoziationskonstanten  $K_a$  erfolgte nach der in Kapitel 2.1.6.3 beschriebenen Vorgehensweise durch Fluoreszenz-Titrationensexperimente an einem Jasco Spektrofluorimeter FP-6500 bei 25 °C. Zur Auswertung wurde das Programm TableCurve 2D verwendet. Die ermittelten Assoziationskonstanten sind in Kapitel 2.1.5 gerundet angegeben. Die angegebenen Fehler wurden aus dem 95 % Konfidenzintervall der nichtlinearen Regression ermittelt. In den nachfolgenden Tabellen werden die unten angegebenen Abkürzungen verwendet:

$V_0$	Volumen der zutitrierten Substratlösung
$V$	Volumen der Titrationslösung
$[R]_0$	Gesamtkonzentration des Rezeptors
$[S]_0$	Gesamtkonzentration des Substrates
$I$	Intensität des freien Rezeptors
$I_{\text{obs}}$	Intensität des Rezeptors in Gegenwart des Substrates
$\Delta I_{\text{obs}} = I - I_{\text{obs}}$	beobachtete Intensitätsänderung
$\Delta I_{\text{calc}}$	berechnete Intensitätsänderung
$K_a$	Assoziationskonstante

	<b>19b</b>	TNF ( <b>8</b> )
Einwaage [mg]:	0.116	0.01
mmol:	$1.5048 \cdot 10^{-4}$	$2.7529 \cdot 10^{-5}$
Volumen [mL]:	100 mL	0.4 mL
Konzentration [mol/L]:	$1.5048 \cdot 10^{-6}$	$6.9 \cdot 10^{-5}$
Lösungsmittel:	CHCl <sub>3</sub>	

Vorlage 700  $\mu$ L Klammerlösung

$V_0$ [ $\mu$ L]	$V$ [ $\mu$ L]	$[R]_0$ [mol/L]	$[S]_0$ [mol/L]	$\frac{[TNF]}{[Klammer]}$	$I$ 416 nm	$\Delta I_{obs}$	$\Delta I_{calc}$
0	700	$1.5048 \cdot 10^{-6}$	0.0000	0.0000	551.088	0.000	0.0000
10	710	$1.5048 \cdot 10^{-6}$	$9.6934 \cdot 10^{-7}$	0.6442	471.851	79.237	78.4165
10	720	$1.5048 \cdot 10^{-6}$	$1.9118 \cdot 10^{-6}$	1.2705	414.028	137.060	133.105
10	730	$1.5048 \cdot 10^{-6}$	$2.8284 \cdot 10^{-6}$	1.8796	373.826	177.262	171.585
10	740	$1.5048 \cdot 10^{-6}$	$3.7202 \cdot 10^{-6}$	2.4722	355.776	195.312	199.345
20	760	$1.5048 \cdot 10^{-6}$	$5.4334 \cdot 10^{-6}$	3.6108	318.811	232.277	235.748
20	780	$1.5048 \cdot 10^{-6}$	$7.0588 \cdot 10^{-6}$	4.6909	298.055	253.033	258.062
40	820	$1.5048 \cdot 10^{-6}$	$1.0072 \cdot 10^{-5}$	6.6932	266.432	284.656	283.529
30	850	$1.5048 \cdot 10^{-6}$	$1.2145 \cdot 10^{-5}$	8.0712	257.712	293.376	294.636
30	880	$1.5048 \cdot 10^{-6}$	$1.4078 \cdot 10^{-5}$	9.3552	246.787	304.301	302.333
40	920	$1.5048 \cdot 10^{-6}$	$1.6458 \cdot 10^{-5}$	10.9370	240.419	310.669	309.53
40	960	$1.5048 \cdot 10^{-6}$	$1.8640 \cdot 10^{-5}$	12.3870	235.793	315.295	314.620
40	1000	$1.5048 \cdot 10^{-6}$	$2.0647 \cdot 10^{-5}$	13.7210	231.904	319.184	318.410

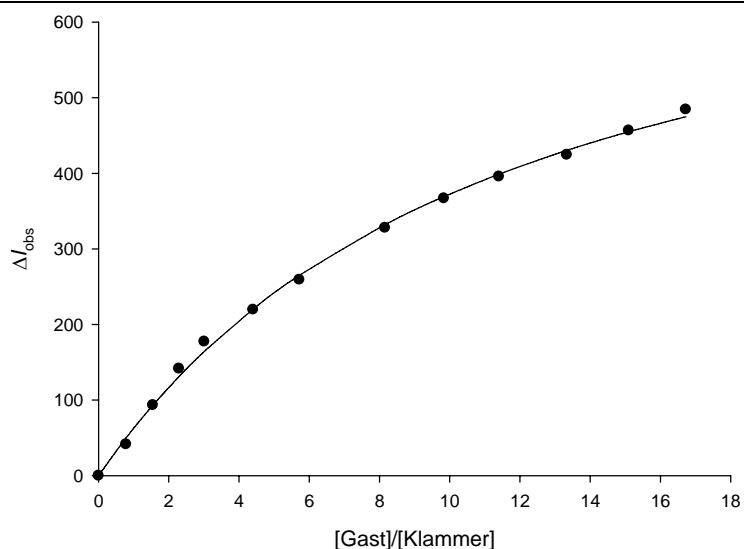


$$K_a [M^{-1}] = 442922 \pm 14924$$

	<b>19b</b>	DANHYD ( <b>72</b> )
Einwaage [mg]:	0.116	0.009
mmol:	$1.5048 \cdot 10^{-4}$	$3.356 \cdot 10^{-5}$
Volumen [mL]:	100 mL	0.4 mL
Konzentration [mol/L]:	$1.5048 \cdot 10^{-6}$	$8.4 \cdot 10^{-5}$
Lösungsmittel:	CHCl <sub>3</sub>	

Vorlage 700  $\mu$ L Klammerlösung

$V_0$ [ $\mu$ L]	$V$ [ $\mu$ L]	$[R]_0$ [mol/L]	$[S]_0$ [mol/L]	$\frac{[DANHYD]}{[Klammer]}$	$I$ 416 nm	$\Delta I_{\text{obs}}$	$\Delta I_{\text{calc}}$
0	700	$1.5048 \cdot 10^{-6}$	0.0000	0.0000	936.481	0.0000	0.0000
10	710	$1.5048 \cdot 10^{-6}$	$1.1817 \cdot 10^{-6}$	0.7853	895.107	41.3740	50.1286
10	720	$1.5048 \cdot 10^{-6}$	$2.3305 \cdot 10^{-6}$	1.5488	843.267	93.2140	93.4982
10	730	$1.5048 \cdot 10^{-6}$	$3.4479 \cdot 10^{-6}$	2.2913	794.915	141.566	131.337
10	740	$1.5048 \cdot 10^{-6}$	$4.5351 \cdot 10^{-6}$	3.0138	759.280	177.201	164.603
20	760	$1.5048 \cdot 10^{-6}$	$6.6236 \cdot 10^{-6}$	4.4017	717.099	219.382	220.292
20	780	$1.5048 \cdot 10^{-6}$	$8.6050 \cdot 10^{-6}$	5.7185	677.379	259.102	264.982
40	820	$1.5048 \cdot 10^{-6}$	$1.2278 \cdot 10^{-5}$	8.1593	608.644	327.837	332.077
30	850	$1.5048 \cdot 10^{-6}$	$1.4806 \cdot 10^{-5}$	9.8391	569.767	366.714	369.300
30	880	$1.5048 \cdot 10^{-6}$	$1.7161 \cdot 10^{-5}$	11.4045	540.778	395.703	399.015
40	920	$1.5048 \cdot 10^{-6}$	$2.0063 \cdot 10^{-5}$	13.3328	512.001	424.480	430.388
40	960	$1.5048 \cdot 10^{-6}$	$2.2723 \cdot 10^{-5}$	15.1004	480.005	456.476	455.074
40	1000	$1.5048 \cdot 10^{-6}$	$2.5170 \cdot 10^{-5}$	16.7265	452.231	484.250	474.996

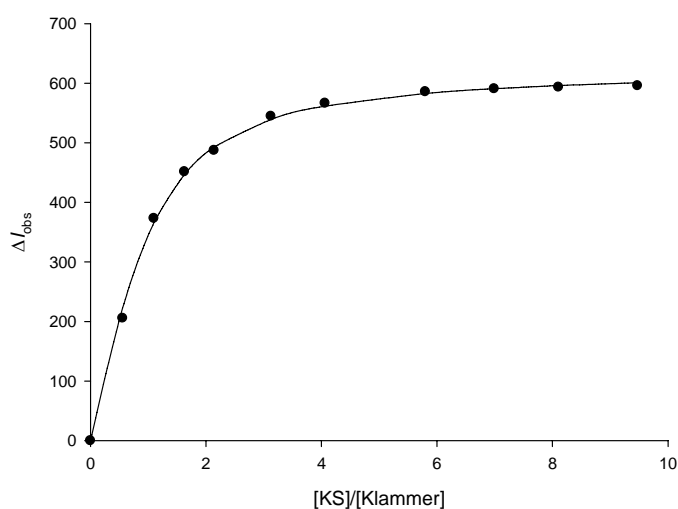


$$K_a [\text{M}^{-1}] = 62571 \pm 3919$$

	<b>91b</b>	<b>KS (71)</b>
Einwaage [mg]:	0.214	1.003
mmol:	$3.2385 \cdot 10^{-4}$	$3.4218 \cdot 10^{-3}$
Volumen [mL]:	1.5 mL	0.4 mL
Konzentration [mol/L]:	$2.1590 \cdot 10^{-4}$	$8.5545 \cdot 10^{-3}$
Lösungsmittel:	CHCl <sub>3</sub>	

Vorlage 700  $\mu$ L Klammerlösung

$V_0$ [ $\mu$ L]	$V$ [ $\mu$ L]	$[R]_0$ [mol/L]	$[S]_0$ [mol/L]	$\frac{[KS]}{[Klammer]}$	$I$ 406 nm	$\Delta I_{obs}$	$\Delta I_{calc}$
0	700	$2.159 \cdot 10^{-4}$	0.0000	0.0000	615.1510	0.0000	0.0000
10	710	$2.159 \cdot 10^{-4}$	$1.2049 \cdot 10^{-4}$	0.5581	409.6780	205.4730	222.7365
10	720	$2.159 \cdot 10^{-4}$	$2.3763 \cdot 10^{-4}$	1.1006	241.9880	373.1630	366.1283
10	730	$2.159 \cdot 10^{-4}$	$3.5156 \cdot 10^{-4}$	1.6283	163.7150	451.4360	447.1080
10	740	$2.159 \cdot 10^{-4}$	$4.6241 \cdot 10^{-4}$	2.1418	128.0380	487.1130	493.0155
20	760	$2.159 \cdot 10^{-4}$	$6.7536 \cdot 10^{-4}$	3.1281	70.7437	544.4073	539.3320
20	780	$2.159 \cdot 10^{-4}$	$8.7739 \cdot 10^{-4}$	4.0639	48.8118	566.3392	561.6000
40	820	$2.159 \cdot 10^{-4}$	$1.2519 \cdot 10^{-3}$	5.7984	29.4923	585.6587	582.7733
30	850	$2.159 \cdot 10^{-4}$	$1.5096 \cdot 10^{-3}$	6.9922	24.5742	590.5768	590.8727
30	880	$2.159 \cdot 10^{-4}$	$1.7498 \cdot 10^{-3}$	8.1046	21.6850	593.4660	596.1444
40	920	$2.159 \cdot 10^{-4}$	$2.0456 \cdot 10^{-3}$	9.4750	19.4056	595.7454	600.8452

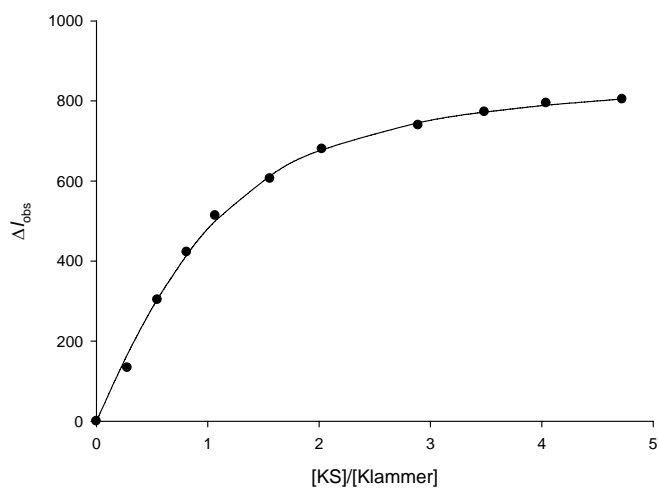


$$K_a [M^{-1}] = 12596 \pm 753$$

	<b>91b</b>	<b>KS (71)</b>
Einwaage [mg]:	0.113	0.132
mmol:	$1.71 \cdot 10^{-4}$	$4.5033 \cdot 10^{-4}$
Volumen [mL]:	3 mL	0.4 mL
Konzentration [mol/L]:	$5.7002 \cdot 10^{-5}$	$1.126 \cdot 10^{-3}$
Lösungsmittel:	CHCl <sub>3</sub>	

Vorlage 700  $\mu$ L Klammerlösung

$V_0$ [ $\mu$ L]	$V$ [ $\mu$ L]	$[R]_0$ [mol/L]	$[S]_0$ [mol/L]	$\frac{[KS]}{[Klammer]}$	$I$ 406 nm	$\Delta I_{\text{obs}}$	$\Delta I_{\text{calc}}$
0	700	$5.700 \cdot 10^{-5}$	0.0000	0.0000	853.8980	0.0000	0.0000
10	710	$5.700 \cdot 10^{-5}$	$1.5857 \cdot 10^{-5}$	0.2782	720.3950	133.5030	166.8095
10	720	$5.700 \cdot 10^{-5}$	$3.1273 \cdot 10^{-5}$	0.5486	550.4510	303.4470	305.4066
10	730	$5.700 \cdot 10^{-5}$	$4.6267 \cdot 10^{-5}$	0.8117	431.1980	422.7000	415.6372
10	740	$5.700 \cdot 10^{-5}$	$6.0855 \cdot 10^{-5}$	1.0676	340.4890	513.4090	500.3565
20	760	$5.700 \cdot 10^{-5}$	$8.8880 \cdot 10^{-5}$	1.5593	247.8230	606.0750	612.6100
20	780	$5.700 \cdot 10^{-5}$	$1.1547 \cdot 10^{-4}$	2.0257	173.8490	680.0490	677.9267
40	820	$5.700 \cdot 10^{-5}$	$1.6475 \cdot 10^{-4}$	2.8903	114.3560	739.5420	745.5347
30	850	$5.700 \cdot 10^{-5}$	$1.9867 \cdot 10^{-4}$	3.4854	81.3677	772.5303	772.1589
30	880	$5.700 \cdot 10^{-5}$	$2.3028 \cdot 10^{-4}$	4.0399	59.3453	794.5527	789.5293
40	920	$5.700 \cdot 10^{-5}$	$2.6922 \cdot 10^{-4}$	4.7230	49.5863	804.3117	804.9735



$$K_a [M^{-1}] = (4.50 \pm 0.4) \cdot 10^4$$

## 4.5 Kristallstrukturanalysen

### 4.5.1 Kristallstrukturanalyse der Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammer **19d**

#### Darstellung von Einkristallen des Komplexes **69@19d**

Eine Mischung aus 3 mg der Dimethoxy-Benzo-[*k*]-fluoranthen-Klammer **19d** und 0.6 mg von **69** werden in 2 mL Ethanol im Ultraschallbad suspendiert. Anschließend erhitzt man die Suspension unter Rückfluss und fügt gerade soviel Chloroform hinzu, bis eine klare Lösung entsteht. Damit das Chloroform langsam verdampft, wird der Rundkolben mit einem dünnen Glasrohr mit Schliff verschlossen. Nach 15 d werden orangefarbige Kristalle erhalten, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet sind.



**Tabelle:** Daten zur Strukturbestimmung von **69@19d**.

<div>Identifikationscode: tcyknmm</div> <div>Summenformel: <math>C_{54}H_{34}O_2 \cdot \frac{1}{2}C_{10}H_2N_4 \cdot 2CHCl_3</math></div> <div>Formelmasse: 1042.63 Da</div> <div>Kristallform: Block</div> <div>Kristallfarbe: orange</div> <div>Kristallgröße [mm]: 0.170.140.11</div>		
Messung	Zelldaten	
<div>Diffraktometer: Siemens SMART CCD</div> <div>Steuersoftware: Bruker AXS SMART v5.054</div> <div>Messtemperatur [K]: 203(2)</div> <div><math>\lambda</math> [Å]: 0.71073</div> <div>Vier Läufe in <math>\omega</math> mit 600 Vollbildern, <math>\psi</math> [°]= 0, 90, 180, 270</div> <div><math>\theta</math> (Messung) [°]:1.66- 28.35</div> <div>Vollständigkeit [%]: 99.5</div> <div>Indexbereiche: -45&lt;=<math>h</math>&lt;=45, -19&lt;=<math>k</math>&lt;=19, -29&lt;=<math>l</math>&lt;=29</div>	<div>Kristallsystem: monoklin</div> <div>Raumgruppe: <math>C2/c</math></div> <div>Z: 8</div> <div><math>V</math> [Å<sup>3</sup>]: 9967.8(17)</div> <div>Reflexe (Zelle): 7950</div> <div><math>\theta</math> (Zelle) [°]: 2.25-25.55</div> <div>Dichte [gcm<sup>-3</sup>]: 1.390</div> <div>F(000): 4280</div>	<div><math>a</math> [Å]: 34.167(3)</div> <div><math>b</math> [Å]: 14.8708(15)</div> <div><math>c</math> [Å]: 22.173(2)</div> <div><math>\alpha</math> [°]: 90</div> <div><math>\beta</math> [°]:117.776(2)</div> <div><math>\gamma</math> [°]: 90</div>
Datenreduktion	Verfeinerung	
<div>Datenreduktion: Bruker AXS SAINT v6.45A</div> <div>Absorptionskorrektur: Bruker AXS SADABS v2.03</div> <div><math>\mu</math> [mm<sup>-1</sup>]: 0.393</div> <div>Absorptionskorrektur: empirisch</div> <div>Details: R. H. Blessing, <i>Acta Cryst.</i> <b>1995</b>, <i>A51</i>, 33-38</div> <div><math>R_{\text{merge}}</math> vor/nach Korrektur: 0.0753/0.0552</div> <div>Transmission max./min.: 1.00/0.89</div> <div>Reflexe: 64258</div> <div>Unabhängige Reflexe: 12403</div> <div><math>R_{\text{int}}</math>: 0.1309</div>	<div>Programm: Bruker AXS SHELXTL v5.10</div> <div>Daten/Beschränkungen/Parameter: 4948/0/641</div> <div>Güte der Anpassung auf <math>F^2</math>: 1.006</div> <div>Gewichtung: <math>w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.1043P)^2+38.1829P]</math> mit <math>P=(F_o^2+2F_c^2)/3</math></div> <div><math>R_1/wR_2</math> (obs.): 0.0865/0.2122</div> <div><math>R_1/wR_2</math> (alle Daten): 0.2173/0.2868</div> <div>Flackparameter: 0.00043(10)</div> <div>H. D. Flack, <i>Acta Cryst.</i> <b>1993</b>, <i>A39</i>, 876-881</div> <div><math>e</math> min/max [eÅ<sup>-3</sup>]: -0.867/0.818</div>	
<div>Die Wasserstoffatome wurden in idealisierter Geometrie reitend mit 1.2-fachem (1.5-fachem für die Methylgruppen) isotropen Versetzungsparameter des äquivalenten <math>U_{ij}</math> des entsprechenden Kohlenstoffatoms verfeinert. Die anisotropen Versetzungsparameter der Atome Cl2, Cl3, Cl5, N1, N2, C71 und C72 deuten auf eine Fehlordnung hin</div>		

**Tabelle** Fraktionale Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter ( $\cdot 10^3$ ) [ $\text{\AA}^2$ ] für **69@19d**.  $U(\text{eq})$  ist als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors definiert.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
Cl(1)	1281(1)	8055(1)	854(1)	75(1)
Cl(2)	1585(1)	7336(3)	2187(1)	149(1)
Cl(3)	825(1)	6628(2)	1101(2)	161(1)
Cl(4)	-89(2)	5661(3)	-1622(3)	293(3)
Cl(5)	291(2)	4522(2)	-469(3)	230(2)
Cl(6)	756(1)	6034(2)	-606(2)	124(1)
N(1)	1083(2)	11018(10)	1482(4)	215(7)
N(2)	159(4)	12630(5)	231(6)	177(5)
O(1)	2643(1)	7182(2)	4172(2)	52(1)
O(2)	1551(1)	4327(2)	2686(2)	63(1)
C(1)	1432(2)	7143(4)	-1268(3)	49(1)
C(2)	1290(2)	7661(4)	-1863(3)	56(1)
C(3)	1416(2)	8530(4)	-1867(3)	55(1)
C(4)	1710(2)	8951(3)	-1248(2)	44(1)
C(5)	1887(2)	9835(3)	-1151(3)	50(1)
C(6)	2170(2)	10133(3)	-506(3)	47(1)
C(7)	2306(2)	9594(3)	76(2)	40(1)
C(8)	2147(1)	8733(3)	-3(2)	33(1)
C(9)	2214(1)	7967(3)	460(2)	33(1)
C(10)	2469(1)	7878(3)	1144(2)	36(1)
C(11)	2458(1)	7077(3)	1471(2)	34(1)
C(12)	2716(2)	6980(3)	2199(2)	41(1)
C(13)	2682(2)	6217(3)	2501(2)	42(1)
C(14)	2882(2)	5931(3)	3246(3)	48(1)
C(15)	2486(2)	5921(3)	3395(2)	44(1)
C(16)	2374(2)	6491(3)	3790(2)	41(1)
C(17)	1980(2)	6297(3)	3807(2)	39(1)
C(18)	1744(2)	6780(3)	4152(2)	41(1)
C(19)	1336(2)	7189(3)	3570(2)	37(1)
C(20)	1214(2)	8048(3)	3368(2)	37(1)
C(21)	807(2)	8225(3)	2772(2)	37(1)
C(22)	667(2)	9116(3)	2565(2)	37(1)
C(23)	265(2)	9269(3)	1997(2)	37(1)
C(24)	22(2)	10114(3)	1697(2)	40(1)
C(25)	103(2)	10999(4)	1841(3)	49(1)
C(26)	-231(2)	11630(4)	1450(3)	60(2)
C(27)	-634(2)	11362(5)	934(3)	64(2)
C(28)	-730(2)	10446(4)	766(3)	53(1)
C(29)	-1122(2)	10057(5)	268(3)	62(2)
C(30)	-1159(2)	9152(5)	180(3)	65(2)
C(31)	-807(2)	8536(4)	586(3)	56(1)
C(32)	-425(2)	8909(4)	1083(2)	44(1)
C(33)	-8(2)	8530(3)	1621(2)	40(1)
C(34)	123(2)	7663(3)	1816(2)	43(1)
C(35)	534(2)	7492(3)	2401(2)	38(1)
C(36)	673(2)	6596(3)	2632(3)	42(1)
C(37)	1061(2)	6456(3)	3198(3)	41(1)
C(38)	1306(2)	5605(3)	3561(3)	47(1)
C(39)	1712(2)	5573(3)	3443(3)	43(1)
C(40)	1817(2)	5038(3)	3029(3)	46(1)
C(41)	2215(2)	5220(3)	3023(3)	46(1)
C(42)	2433(2)	4785(3)	2629(3)	52(1)
C(43)	2400(2)	5495(3)	2111(3)	45(1)
C(44)	2163(2)	5556(3)	1427(3)	41(1)
C(45)	2183(1)	6347(3)	1082(2)	35(1)
C(46)	1932(2)	6452(3)	369(2)	38(1)
C(47)	1942(1)	7241(3)	57(2)	35(1)
C(48)	1714(1)	7533(3)	-658(2)	38(1)
C(49)	-386(2)	9846(4)	1162(2)	44(1)
C(50)	1524(2)	5954(3)	4303(3)	50(1)

C(51)	2919(2)	4903(4)	3157(3)	60(2)
C(52)	1850(1)	8429(3)	-658(2)	37(1)
C(53)	2633(2)	7948(4)	3805(3)	76(2)
C(54)	1313(3)	4399(6)	1998(4)	127(4)
C(71)	773(2)	10715(7)	1063(4)	113(3)
C(72)	110(3)	11880(6)	166(5)	106(3)
C(73)	377(2)	10338(5)	520(3)	57(2)
C(74)	56(2)	10913(4)	80(3)	56(1)
C(75)	-322(2)	10573(5)	-444(3)	61(2)
C(60)	271(3)	5605(6)	-731(6)	134(4)
C(61)	1323(2)	7165(5)	1355(4)	91(2)

**Tabelle** Bindungslängen [Å] von **69@19d**.

Cl(1)-C(61)	1.691(7)	C(20)-C(21)	1.427(6)
Cl(2)-C(61)	1.651(8)	C(21)-C(22)	1.412(6)
Cl(3)-C(61)	1.719(8)	C(21)-C(35)	1.420(6)
Cl(4)-C(60)	1.778(13)	C(22)-C(23)	1.382(6)
Cl(5)-C(60)	1.702(10)	C(23)-C(33)	1.431(7)
Cl(6)-C(60)	1.673(8)	C(23)-C(24)	1.481(6)
N(1)-C(71)	1.128(9)	C(24)-C(25)	1.354(7)
N(2)-C(72)	1.127(9)	C(24)-C(49)	1.403(7)
O(1)-C(16)	1.376(6)	C(25)-C(26)	1.418(7)
O(1)-C(53)	1.391(6)	C(26)-C(27)	1.376(8)
O(2)-C(54)	1.358(8)	C(27)-C(28)	1.410(8)
O(2)-C(40)	1.371(6)	C(28)-C(29)	1.404(8)
C(1)-C(48)	1.370(6)	C(28)-C(49)	1.408(7)
C(1)-C(2)	1.405(7)	C(29)-C(30)	1.356(9)
C(2)-C(3)	1.363(8)	C(30)-C(31)	1.444(8)
C(3)-C(4)	1.415(7)	C(31)-C(32)	1.374(7)
C(4)-C(52)	1.401(6)	C(32)-C(49)	1.403(7)
C(4)-C(5)	1.421(7)	C(32)-C(33)	1.478(6)
C(5)-C(6)	1.374(7)	C(33)-C(34)	1.368(7)
C(6)-C(7)	1.403(7)	C(34)-C(35)	1.420(6)
C(7)-C(8)	1.369(6)	C(35)-C(36)	1.427(7)
C(8)-C(52)	1.405(6)	C(36)-C(37)	1.351(7)
C(8)-C(9)	1.478(6)	C(37)-C(38)	1.523(6)
C(9)-C(10)	1.359(6)	C(38)-C(39)	1.527(7)
C(9)-C(47)	1.433(6)	C(38)-C(50)	1.546(7)
C(10)-C(11)	1.404(6)	C(39)-C(40)	1.383(7)
C(11)-C(45)	1.432(6)	C(40)-C(41)	1.392(7)
C(11)-C(12)	1.442(6)	C(41)-C(42)	1.531(7)
C(12)-C(13)	1.349(6)	C(42)-C(43)	1.526(7)
C(13)-C(43)	1.433(7)	C(42)-C(51)	1.532(8)
C(13)-C(14)	1.524(7)	C(43)-C(44)	1.349(7)
C(14)-C(15)	1.536(7)	C(44)-C(45)	1.422(6)
C(14)-C(51)	1.554(7)	C(45)-C(46)	1.413(6)
C(15)-C(41)	1.384(7)	C(46)-C(47)	1.370(6)
C(15)-C(16)	1.394(7)	C(47)-C(48)	1.470(6)
C(16)-C(17)	1.393(7)	C(48)-C(52)	1.411(6)
C(17)-C(39)	1.400(7)	C(71)-C(73)	1.441(9)
C(17)-C(18)	1.524(6)	C(72)-C(74)	1.450(10)
C(18)-C(19)	1.519(6)	C(73)-C(75)#1	1.367(8)
C(18)-C(50)	1.556(7)	C(73)-C(74)	1.376(8)
C(19)-C(20)	1.353(6)	C(74)-C(75)	1.369(8)
C(19)-C(37)	1.425(7)	C(75)-C(73)#1	1.367(8)

Zur Erzeugung äquivalenter Atome verwendete Symmetrie-Transformationen: #1=-x,-y+2,-z

**Tabelle** Bindungswinkel [°] von **69@19d**.

C(16)-O(1)-C(53)	115.1(4)	C(49)-C(32)-C(33)	106.2(4)
C(54)-O(2)-C(40)	117.2(5)	C(34)-C(33)-C(23)	120.7(4)

C(48)-C(1)-C(2)	118.1(5)	C(34)-C(33)-C(32)	131.8(5)
C(3)-C(2)-C(1)	123.7(5)	C(23)-C(33)-C(32)	107.3(4)
C(2)-C(3)-C(4)	119.8(5)	C(33)-C(34)-C(35)	119.7(4)
C(52)-C(4)-C(3)	116.1(5)	C(21)-C(35)-C(34)	119.6(4)
C(52)-C(4)-C(5)	115.8(4)	C(21)-C(35)-C(36)	119.3(4)
C(3)-C(4)-C(5)	128.1(5)	C(34)-C(35)-C(36)	121.1(4)
C(6)-C(5)-C(4)	119.9(5)	C(37)-C(36)-C(35)	119.8(4)
C(5)-C(6)-C(7)	123.0(5)	C(36)-C(37)-C(19)	121.0(4)
C(8)-C(7)-C(6)	118.4(4)	C(36)-C(37)-C(38)	132.8(5)
C(7)-C(8)-C(52)	119.1(4)	C(19)-C(37)-C(38)	106.2(4)
C(7)-C(8)-C(9)	135.1(4)	C(37)-C(38)-C(39)	104.9(4)
C(52)-C(8)-C(9)	105.8(4)	C(37)-C(38)-C(50)	99.0(4)
C(10)-C(9)-C(47)	120.9(4)	C(39)-C(38)-C(50)	99.6(4)
C(10)-C(9)-C(8)	131.4(4)	C(40)-C(39)-C(17)	121.6(4)
C(47)-C(9)-C(8)	107.7(4)	C(40)-C(39)-C(38)	131.9(5)
C(9)-C(10)-C(11)	120.2(4)	C(17)-C(39)-C(38)	106.3(4)
C(10)-C(11)-C(45)	120.0(4)	O(2)-C(40)-C(39)	120.2(4)
C(10)-C(11)-C(12)	121.0(4)	O(2)-C(40)-C(41)	122.9(5)
C(45)-C(11)-C(12)	119.0(4)	C(39)-C(40)-C(41)	116.7(5)
C(13)-C(12)-C(11)	119.4(4)	C(15)-C(41)-C(40)	121.8(5)
C(12)-C(13)-C(43)	121.3(5)	C(15)-C(41)-C(42)	106.9(4)
C(12)-C(13)-C(14)	132.3(5)	C(40)-C(41)-C(42)	131.3(5)
C(43)-C(13)-C(14)	106.3(4)	C(43)-C(42)-C(41)	104.7(4)
C(13)-C(14)-C(15)	104.1(4)	C(43)-C(42)-C(51)	99.8(4)
C(13)-C(14)-C(51)	99.2(4)	C(41)-C(42)-C(51)	99.1(4)
C(15)-C(14)-C(51)	98.6(4)	C(44)-C(43)-C(13)	120.8(4)
C(41)-C(15)-C(16)	122.0(5)	C(44)-C(43)-C(42)	133.4(5)
C(41)-C(15)-C(14)	106.9(4)	C(13)-C(43)-C(42)	105.7(4)
C(16)-C(15)-C(14)	131.1(5)	C(43)-C(44)-C(45)	120.3(4)
O(1)-C(16)-C(17)	121.0(4)	C(46)-C(45)-C(44)	122.4(4)
O(1)-C(16)-C(15)	122.7(4)	C(46)-C(45)-C(11)	118.4(4)
C(17)-C(16)-C(15)	116.2(5)	C(44)-C(45)-C(11)	119.1(4)
C(16)-C(17)-C(39)	121.6(4)	C(47)-C(46)-C(45)	120.9(4)
C(16)-C(17)-C(18)	131.2(4)	C(46)-C(47)-C(9)	119.5(4)
C(39)-C(17)-C(18)	107.1(4)	C(46)-C(47)-C(48)	132.2(4)
C(19)-C(18)-C(17)	104.8(4)	C(9)-C(47)-C(48)	108.3(4)
C(19)-C(18)-C(50)	98.8(4)	C(1)-C(48)-C(52)	118.7(5)
C(17)-C(18)-C(50)	99.1(4)	C(1)-C(48)-C(47)	135.6(5)
C(20)-C(19)-C(37)	120.9(4)	C(52)-C(48)-C(47)	105.6(4)
C(20)-C(19)-C(18)	132.7(4)	C(32)-C(49)-C(24)	112.7(4)
C(37)-C(19)-C(18)	106.3(4)	C(32)-C(49)-C(28)	123.3(5)
C(19)-C(20)-C(21)	119.8(4)	C(24)-C(49)-C(28)	124.0(5)
C(22)-C(21)-C(35)	120.0(4)	C(38)-C(50)-C(18)	94.4(4)
C(22)-C(21)-C(20)	120.6(4)	C(42)-C(51)-C(14)	94.9(4)
C(35)-C(21)-C(20)	119.3(4)	C(4)-C(52)-C(8)	123.7(4)
C(23)-C(22)-C(21)	119.5(4)	C(4)-C(52)-C(48)	123.7(4)
C(22)-C(23)-C(33)	120.4(4)	C(8)-C(52)-C(48)	112.6(4)
C(22)-C(23)-C(24)	131.2(4)	N(1)-C(71)-C(73)	179.1(12)
C(33)-C(23)-C(24)	108.2(4)	N(2)-C(72)-C(74)	178.6(8)
C(25)-C(24)-C(49)	119.3(5)	C(75)#1-C(73)-C(74)	120.7(5)
C(25)-C(24)-C(23)	135.1(5)	C(75)#1-C(73)-C(71)	120.7(7)
C(49)-C(24)-C(23)	105.5(4)	C(74)-C(73)-C(71)	118.6(7)
C(24)-C(25)-C(26)	118.7(5)	C(75)-C(74)-C(73)	119.8(5)
C(27)-C(26)-C(25)	121.7(6)	C(75)-C(74)-C(72)	119.3(7)
C(26)-C(27)-C(28)	121.2(5)	C(73)-C(74)-C(72)	120.9(7)
C(29)-C(28)-C(49)	116.2(6)	C(73)#1-C(75)-C(74)	119.5(5)
C(29)-C(28)-C(27)	128.7(5)	Cl(6)-C(60)-Cl(5)	115.2(6)
C(49)-C(28)-C(27)	115.1(5)	Cl(6)-C(60)-Cl(4)	106.5(6)
C(30)-C(29)-C(28)	120.8(5)	Cl(5)-C(60)-Cl(4)	108.7(5)
C(29)-C(30)-C(31)	123.0(6)	Cl(2)-C(61)-Cl(1)	116.7(5)
C(32)-C(31)-C(30)	116.6(6)	Cl(2)-C(61)-Cl(3)	112.1(4)
C(31)-C(32)-C(49)	120.0(5)	Cl(1)-C(61)-Cl(3)	112.3(4)
C(31)-C(32)-C(33)	133.8(5)		

Zur Erzeugung äquivalenter Atome verwendete Symmetrie-Transformationen: #1=-x,-y+2,-z

**Tabelle** Anisotrope Versetzungsparameter ( $\cdot 10^3$ ) [ $\text{\AA}^2$ ] für **69@19d**. Der Exponent des anisotropen Versetzungsfaktors besitzt die Form:  $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cl(1)	75(1)	82(1)	78(1)	33(1)	43(1)	20(1)
Cl(2)	93(2)	285(4)	59(1)	44(2)	26(1)	-9(2)
Cl(3)	201(3)	171(3)	164(2)	-59(2)	130(2)	-106(2)
Cl(4)	228(5)	197(4)	317(6)	-133(4)	11(5)	-61(4)
Cl(5)	354(5)	81(2)	434(7)	-52(3)	332(6)	-54(2)
Cl(6)	108(2)	96(2)	206(3)	-29(2)	106(2)	-24(1)
N(1)	77(5)	482(19)	106(6)	-161(9)	60(5)	-108(8)
N(2)	286(13)	72(5)	302(13)	-47(7)	246(12)	-39(6)
O(1)	52(2)	58(2)	41(2)	8(2)	19(2)	-5(2)
O(2)	98(3)	34(2)	71(3)	-3(2)	52(2)	-16(2)
C(1)	48(3)	54(3)	50(3)	-16(3)	26(3)	-1(2)
C(2)	55(3)	67(4)	42(3)	-16(3)	18(3)	5(3)
C(3)	58(3)	65(4)	41(3)	0(3)	22(3)	19(3)
C(4)	42(3)	48(3)	45(3)	-3(2)	24(2)	10(2)
C(5)	59(3)	44(3)	55(3)	14(3)	33(3)	17(3)
C(6)	55(3)	33(3)	65(4)	3(2)	37(3)	5(2)
C(7)	43(3)	34(3)	45(3)	-2(2)	21(2)	0(2)
C(8)	34(2)	31(2)	41(2)	-4(2)	22(2)	3(2)
C(9)	32(2)	30(2)	43(3)	-4(2)	23(2)	0(2)
C(10)	33(2)	35(2)	44(3)	-3(2)	23(2)	-2(2)
C(11)	34(2)	31(2)	45(3)	-2(2)	26(2)	3(2)
C(12)	38(3)	40(3)	52(3)	0(2)	27(2)	3(2)
C(13)	44(3)	43(3)	51(3)	7(2)	32(2)	7(2)
C(14)	47(3)	54(3)	51(3)	16(2)	29(3)	13(2)
C(15)	52(3)	40(3)	45(3)	14(2)	27(2)	8(2)
C(16)	46(3)	40(3)	33(2)	14(2)	16(2)	10(2)
C(17)	44(3)	37(3)	39(3)	12(2)	21(2)	9(2)
C(18)	50(3)	38(3)	41(3)	9(2)	25(2)	8(2)
C(19)	42(3)	35(3)	43(3)	5(2)	28(2)	7(2)
C(20)	42(3)	36(3)	38(2)	-2(2)	24(2)	-1(2)
C(21)	38(3)	38(3)	40(3)	3(2)	23(2)	4(2)
C(22)	41(3)	36(3)	40(3)	5(2)	24(2)	7(2)
C(23)	42(3)	39(3)	39(3)	4(2)	26(2)	9(2)
C(24)	42(3)	52(3)	35(2)	10(2)	25(2)	13(2)
C(25)	57(3)	53(3)	41(3)	9(2)	26(3)	17(3)
C(26)	76(4)	62(4)	53(3)	12(3)	39(3)	26(3)
C(27)	65(4)	78(4)	56(4)	20(3)	35(3)	33(3)
C(28)	49(3)	82(4)	39(3)	17(3)	30(3)	21(3)
C(29)	50(3)	93(5)	48(3)	21(3)	29(3)	24(3)
C(30)	37(3)	112(6)	44(3)	16(3)	18(3)	2(3)
C(31)	45(3)	80(4)	46(3)	6(3)	25(3)	-4(3)
C(32)	35(3)	68(4)	35(3)	7(2)	21(2)	3(2)
C(33)	36(2)	51(3)	38(3)	2(2)	22(2)	3(2)
C(34)	39(3)	47(3)	43(3)	-6(2)	20(2)	-7(2)
C(35)	41(3)	37(3)	43(3)	0(2)	26(2)	2(2)
C(36)	38(3)	38(3)	56(3)	-4(2)	29(2)	-5(2)
C(37)	45(3)	35(3)	54(3)	5(2)	34(3)	3(2)
C(38)	57(3)	31(3)	66(3)	11(2)	40(3)	3(2)
C(39)	51(3)	32(3)	55(3)	17(2)	34(3)	10(2)
C(40)	58(3)	28(2)	60(3)	10(2)	34(3)	3(2)
C(41)	63(3)	35(3)	56(3)	13(2)	40(3)	10(2)
C(42)	72(4)	37(3)	64(3)	10(2)	47(3)	13(3)
C(43)	55(3)	35(3)	61(3)	6(2)	41(3)	7(2)
C(44)	51(3)	28(2)	59(3)	-2(2)	38(3)	1(2)
C(45)	39(2)	29(2)	47(3)	-4(2)	28(2)	0(2)
C(46)	38(2)	31(2)	51(3)	-9(2)	26(2)	-3(2)
C(47)	35(2)	31(2)	45(3)	-6(2)	23(2)	0(2)
C(48)	34(2)	43(3)	43(3)	-11(2)	21(2)	-2(2)
C(49)	43(3)	62(3)	37(3)	15(2)	27(2)	15(2)
C(50)	62(3)	48(3)	53(3)	18(2)	37(3)	12(3)

C(51)	70(4)	58(4)	71(4)	25(3)	48(3)	30(3)
C(52)	36(2)	36(3)	44(3)	-3(2)	23(2)	6(2)
C(53)	115(6)	47(3)	62(4)	5(3)	40(4)	-15(3)
C(54)	119(7)	129(8)	88(6)	11(5)	11(5)	-54(6)
C(71)	55(4)	231(11)	67(4)	-59(6)	39(4)	-33(5)
C(72)	148(8)	73(5)	167(8)	-29(5)	132(7)	-19(5)
C(73)	41(3)	97(5)	41(3)	-13(3)	26(3)	-7(3)
C(74)	68(4)	58(4)	68(4)	-6(3)	52(3)	2(3)
C(75)	56(4)	89(5)	51(3)	21(3)	36(3)	31(3)
C(60)	120(7)	95(6)	235(12)	-91(7)	122(8)	-58(5)
C(61)	97(5)	96(5)	92(5)	35(4)	54(4)	30(4)

**Tabelle** Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter ( $\cdot 10^3$ ) [ $\text{\AA}^2$ ] für **69@19d**.

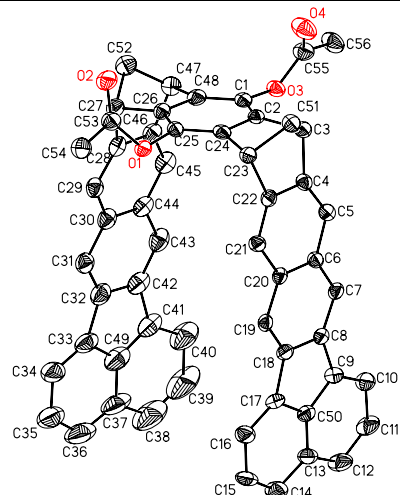
	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
H(1)	1332	6535	-1288	59
H(2)	1095	7385	-2290	68
H(3)	1307	8848	-2280	66
H(5)	1807	10221	-1539	60
H(6)	2281	10736	-453	57
H(7)	2505	9820	520	48
H(10)	2656	8364	1404	43
H(12)	2910	7454	2467	49
H(14)	3144	6240	3564	58
H(18)	1921	7167	4527	50
H(20A)	1396	8527	3620	44
H(22)	849	9613	2817	45
H(25)	382	11194	2202	58
H(26)	-176	12259	1550	72
H(27)	-854	11805	681	76
H(29)	-1366	10439	-11	74
H(30)	-1430	8914	-173	77
H(31)	-841	7897	519	67
H(34)	-60	7171	1557	51
H(36)	490	6096	2388	50
H(38)	1134	5065	3465	56
H(42)	2338	4188	2461	62
H(44)	1978	5063	1172	50
H(46)	1754	5962	97	45
H(50A)	1313	6118	4455	60
H(50B)	1736	5539	4617	60
H(51A)	2994	4575	3570	72
H(51B)	3120	4754	2982	72
H(53A)	2769	7818	3516	113
H(53B)	2795	8428	4119	113
H(53C)	2329	8133	3525	113
H(54A)	1100	4884	1881	190
H(54B)	1158	3838	1813	190
H(54C)	1512	4522	1808	190
H(75)	-546	10972	-756	73
H(60)	154	5974	-497	161
H(61)	1504	6741	1272	109

#### 4.5.2 Kristallstrukturanalyse der Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammer **19b**

##### Darstellung von Einkristallen der Klammer **19b**

3 mg der Diacetat-Benzo-[*k*]-fluoranthren-Klammer **19b** werden in 2 mL Ethanol im Ultraschallbad suspendiert. Anschließend erhitzt man die Suspension unter Rückfluss und fügt gerade soviel Chloroform hinzu, bis sich **19b** vollständig löst. Damit das Chloroform langsam verdampft, wird der Rundkolben mit einem dünnen Glasrohr mit Schliff verschlossen. Nach etwa drei Wochen werden gelbe Kristalle erhalten, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet sind.

**Tabelle:** Daten zur Strukturbestimmung von **19b**.Die Strukturdaten sind nicht zur Publikation geeignet

<p>Identifikationscode: ac0kla_0m</p> <p>Summenformel: C<sub>56</sub> H<sub>32</sub> O<sub>4</sub> * 2 C H Cl<sub>3</sub></p> <p>Formelmasse: 1013.10 Da</p> <p>Kristallform: Tafeln</p> <p>Kristallfarbe: gelb</p> <p>Kristallgröße [mm]: 0.24*0.21*0.07</p>		
<p><b>Messung</b></p>	<p><b>Zelldaten</b></p>	
<p>Diffraktometer: Siemens SMART APEX II</p> <p>Steuersoftware: Bruker AXS APEX 2 v1.0-27 2005</p> <p>Messtemperatur [K]: 183(2)</p> <p><math>\lambda</math> [Å]: 0.71073</p> <p>Data Collection Strategy APEX 2/COSMO</p> <p><math>\theta</math> (Messung) [°]:1.49- 20.34</p> <p>Vollständigkeit [%]: 99.3</p> <p>Indexbereiche: -14&lt;=<i>h</i>&lt;=14, -16&lt;=<i>k</i>&lt;=16, -20&lt;=<i>l</i>&lt;=20</p>	<p>Kristallsystem: triklin</p> <p>Raumgruppe: <i>P</i> <math>\bar{1}</math></p> <p>Z: 4</p> <p><i>V</i> [Å<sup>3</sup>]: 4724.2(4)</p> <p>Reflexe (Zelle): 8848</p> <p><math>\theta</math> (Zelle) [°]: 2.22-19.35</p> <p>Dichte [gcm<sup>-3</sup>]: 1.424</p> <p>F(000): 2086</p>	<p><i>a</i> [Å]: 14.9970(7)</p> <p><i>b</i> [Å]: 16.5112(8)</p> <p><i>c</i> [Å]: 20.8902(10)</p> <p><math>\alpha</math> [°]: 89.845(3)</p> <p><math>\beta</math> [°]:77.689(3)</p> <p><math>\gamma</math> [°]: 69.656(2)</p>
<p><b>Datenreduktion</b></p>	<p><b>Verfeinerung</b></p>	
<p>Datenreduktion: Bruker AXS APEX 2 v1.0-27 2005</p> <p>Absorptionskorrektur: Bruker AXS APEX 2 v1.0-27 2005</p> <p><math>\mu</math> [mm<sup>-1</sup>]: 0.414</p> <p>Absorptionskorrektur: empirisch</p> <p>Bruker AXS APEX 2 v1.0-27 2005</p> <p><i>R</i><sub>merge</sub> vor/nach Korrektur: 0.0853/0.0503</p> <p>Transmission max./min.: 0.97/0.85</p> <p>Reflexe: 137606</p> <p>Unabhängige Reflexe: 9198</p> <p><i>R</i><sub>int</sub>: 0.0855</p>	<p>Programm: Bruker AXS SHELXTL v6.12</p> <p>Daten/Beschränkungen/Parameter: 5839/0/1288</p> <p>Güte der Anpassung auf <i>F</i><sup>2</sup>: 1.022</p> <p>Gewichtung: <math>w=1/[\sigma^2(\text{Fo}^2)+(0.1166\text{P})^2+34.2358\text{P}]</math> mit <math>\text{P}=(\text{Fo}^2+2\text{Fc}^2)/3</math></p> <p><i>R</i><sub>1</sub>/<i>wR</i><sub>2</sub> (obs.): 0.0915/0.2205</p> <p><i>R</i><sub>1</sub>/<i>wR</i><sub>2</sub> (alle Daten): 0.1496/0.2878</p> <p><i>e</i> min/max [eÅ<sup>-3</sup>]: -0.539/0.954</p>	
<p>Die Wasserstoffatome wurden in idealisierter Geometrie reitend mit 1.2-fachem (1.5-fachem für die Methylgruppen) isotropen Versetzungsparameter des äquivalenten <i>U</i><sub>ij</sub> des entsprechenden Kohlenstoffatoms verfeinert. Trichlormethanatom Cl(1), Cl(3), Cl(10) und Cl(13) über zwei Seiten fehlgeordnet mit SOF 0.8 und 0.2. Sauerstoffatom O(6) über zwei Seiten fehlgeordnet mit SOF 0.6 und 0.4.</p> <p>Der hohe <i>R</i><sub>1</sub> Wert und der niedrige Theta-Bereich resultieren aus einer armen Kristallqualität.</p>		



**Tabelle** Fraktionale Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter ( $\cdot 10^3$ ) [ $\text{\AA}^2$ ] für **19b**.  $U(\text{eq})$  ist als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors definiert.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
Cl(1)	1903(4)	1277(3)	3670(3)	128(2)
Cl(1A)	401(19)	1390(20)	4588(12)	151(12)
Cl(2)	459(4)	585(6)	4504(3)	140(3)
Cl(2A)	1024(13)	1791(9)	4096(8)	80(4)
Cl(3)	989(4)	389(3)	3117(2)	93(2)
Cl(3A)	960(20)	0(20)	3680(30)	270(30)
Cl(4)	8177(7)	7457(5)	3598(4)	257(4)
Cl(5)	8292(5)	5856(4)	4077(3)	192(3)
Cl(6)	8734(4)	7063(3)	4788(3)	169(2)
Cl(7)	699(3)	9736(4)	1534(3)	174(2)
Cl(8)	1946(3)	8073(3)	901(2)	128(1)
Cl(9)	1181(3)	9443(3)	137(2)	153(2)
Cl(10)	-569(7)	7772(7)	568(4)	187(3)
Cl(11)	-2208(13)	8240(18)	940(8)	173(8)
Cl(12)	-871(4)	7856(3)	1898(3)	106(2)
Cl(13)	-1963(4)	9320(3)	1325(3)	108(2)
Cl(14)	-860(30)	8990(20)	815(19)	306(19)
Cl(15)	-1482(19)	7560(20)	900(15)	275(18)
O(1)	6027(4)	1809(3)	5162(3)	42(1)
O(2)	6785(5)	805(5)	5786(3)	63(2)
O(3)	6280(4)	-428(4)	3075(3)	45(2)
O(4)	5638(6)	-1312(5)	3662(4)	81(2)
O(5)	3827(4)	2575(3)	-142(3)	45(2)
O(6)	4436(9)	1610(7)	-1002(5)	58(3)
O(6A)	3345(17)	1913(12)	-832(8)	80(6)
O(7)	3752(4)	373(3)	1894(3)	43(2)
O(8)	3195(7)	-483(5)	1393(4)	91(3)
C(1)	6193(7)	81(5)	3640(4)	40(2)
C(2)	5305(6)	590(5)	4020(4)	35(2)
C(3)	4262(6)	793(5)	3955(4)	43(2)
C(4)	3987(6)	1685(5)	3697(4)	38(2)
C(5)	3875(6)	1970(5)	3102(4)	43(2)
C(6)	3772(6)	2833(5)	2971(4)	37(2)
C(7)	3748(6)	3119(5)	2335(4)	40(2)
C(8)	3729(6)	3939(5)	2210(4)	39(2)
C(9)	3759(6)	4390(5)	1602(4)	44(2)
C(10)	3782(7)	4184(6)	954(4)	53(3)
C(11)	3782(7)	4817(7)	509(5)	65(3)
C(12)	3787(8)	5619(7)	672(5)	68(3)
C(13)	3782(7)	5834(6)	1325(5)	53(2)
C(14)	3791(8)	6629(7)	1579(5)	66(3)
C(15)	3786(7)	6734(6)	2230(5)	63(3)
C(16)	3765(7)	6099(6)	2675(5)	57(3)
C(17)	3745(6)	5330(5)	2446(4)	42(2)
C(18)	3728(6)	4512(5)	2725(4)	41(2)
C(19)	3724(6)	4258(5)	3355(4)	39(2)
C(20)	3760(6)	3408(5)	3484(4)	38(2)
C(21)	3840(6)	3104(5)	4117(4)	39(2)
C(22)	3962(6)	2263(6)	4213(4)	41(2)
C(23)	4190(6)	1714(5)	4783(4)	39(2)
C(24)	5266(7)	1153(5)	4538(4)	40(2)
C(25)	6119(7)	1181(5)	4673(4)	39(2)
C(26)	7013(6)	655(5)	4306(4)	39(2)
C(27)	8060(6)	590(6)	4284(4)	49(2)
C(28)	8315(6)	1039(6)	3672(4)	47(2)
C(29)	8460(6)	1805(6)	3589(4)	49(2)
C(30)	8613(6)	2090(6)	2949(5)	55(3)
C(31)	8735(6)	2905(7)	2846(5)	58(3)

---

C(32)	8780(7)	3205(7)	2238(6)	67(3)
C(33)	8842(7)	4038(8)	2002(7)	77(3)
C(34)	8919(8)	4752(9)	2279(7)	93(4)
C(35)	8943(9)	5440(10)	1887(11)	122(6)
C(36)	8891(11)	5426(13)	1252(11)	131(7)
C(37)	8809(10)	4688(12)	940(9)	110(5)
C(38)	8719(15)	4582(17)	301(12)	167(10)
C(39)	8612(14)	3827(17)	86(9)	154(8)
C(40)	8607(10)	3126(10)	492(7)	113(5)
C(41)	8708(8)	3245(9)	1128(6)	79(3)
C(42)	8716(7)	2715(8)	1706(5)	65(3)
C(43)	8652(7)	1906(8)	1777(5)	65(3)
C(44)	8606(6)	1572(7)	2408(4)	52(3)
C(45)	8481(6)	765(7)	2510(5)	57(3)
C(46)	8351(6)	501(6)	3130(5)	50(2)
C(47)	8123(6)	-278(6)	3412(4)	51(2)
C(48)	7043(6)	112(5)	3778(4)	43(2)
C(49)	8801(8)	4008(10)	1336(7)	89(4)
C(50)	3752(6)	5221(5)	1764(4)	44(2)
C(51)	3730(6)	1036(5)	4684(4)	45(2)
C(52)	8587(7)	-367(6)	4016(4)	57(3)
C(53)	6364(7)	1553(7)	5701(4)	52(2)
C(54)	6184(8)	2311(6)	6156(4)	62(3)
C(55)	6005(8)	-1124(6)	3145(5)	56(3)
C(56)	6224(8)	-1622(6)	2506(5)	69(3)
C(101)	3805(7)	1959(5)	327(4)	40(2)
C(102)	2926(6)	1960(5)	697(4)	42(2)
C(103)	1881(7)	2543(6)	715(4)	54(3)
C(104)	1603(6)	3148(6)	1324(4)	49(2)
C(105)	1485(6)	3996(7)	1400(5)	53(3)
C(106)	1343(6)	4381(7)	2033(5)	56(3)
C(107)	1273(7)	5263(7)	2136(5)	62(3)
C(108)	1220(7)	5593(7)	2738(5)	63(3)
C(109)	1232(7)	6436(8)	2962(5)	66(3)
C(110)	1192(8)	7201(8)	2682(7)	88(4)
C(111)	1221(9)	7889(8)	3060(8)	97(4)
C(112)	1284(10)	7834(10)	3703(9)	107(4)
C(113)	1317(9)	7066(11)	4009(7)	95(4)
C(114)	1383(12)	6882(13)	4662(10)	135(6)
C(115)	1399(12)	6104(13)	4884(7)	125(6)
C(116)	1350(9)	5393(9)	4499(6)	104(4)
C(117)	1293(8)	5583(9)	3852(6)	77(3)
C(118)	1244(7)	5080(8)	3279(5)	67(3)
C(119)	1266(7)	4233(8)	3215(5)	67(3)
C(120)	1313(6)	3877(7)	2583(4)	54(3)
C(121)	1435(7)	2982(7)	2488(5)	57(3)
C(122)	1582(6)	2636(6)	1869(5)	51(2)
C(123)	1829(7)	1709(6)	1574(4)	53(3)
C(124)	2902(6)	1443(6)	1219(4)	44(2)
C(125)	3766(7)	873(5)	1349(4)	41(2)
C(126)	4638(7)	838(5)	969(4)	41(2)
C(127)	5687(6)	385(5)	1022(4)	42(2)
C(128)	5957(6)	1094(5)	1291(4)	39(2)
C(129)	6060(6)	1294(5)	1897(4)	40(2)
C(130)	6176(6)	2091(5)	2037(4)	39(2)
C(131)	6187(6)	2347(5)	2673(4)	37(2)
C(132)	6232(6)	3136(5)	2807(4)	39(2)
C(133)	6195(6)	3603(6)	3418(4)	45(2)
C(134)	6154(7)	3397(6)	4061(4)	54(3)
C(135)	6158(8)	4011(7)	4528(5)	68(3)
C(136)	6192(8)	4798(7)	4360(6)	74(3)
C(137)	6236(7)	5037(6)	3709(5)	56(3)
C(138)	6288(8)	5813(6)	3453(6)	66(3)
C(139)	6338(7)	5919(6)	2796(5)	62(3)
C(140)	6332(7)	5283(6)	2354(5)	60(3)
C(141)	6286(6)	4525(5)	2588(4)	44(2)
C(142)	6261(6)	3718(5)	2297(4)	42(2)
C(143)	6263(6)	3481(5)	1665(4)	41(2)

C(144)	6201(6)	2670(5)	1526(4)	38(2)
C(145)	6112(6)	2433(5)	892(4)	41(2)
C(146)	5986(6)	1676(6)	785(4)	42(2)
C(147)	5745(6)	1289(5)	207(4)	44(2)
C(148)	4673(6)	1395(5)	451(4)	40(2)
C(149)	1269(8)	6394(9)	3632(6)	82(4)
C(150)	6241(6)	4413(5)	3257(4)	44(2)
C(151)	1358(7)	1895(6)	975(5)	58(3)
C(152)	6222(6)	315(5)	289(4)	44(2)
C(153)	3943(11)	2379(8)	-764(5)	87(4)
C(154)	3814(9)	3146(6)	-1151(5)	73(3)
C(155)	3485(7)	-319(6)	1856(5)	56(3)
C(156)	3558(8)	-818(6)	2439(5)	66(3)
C(201)	1298(10)	626(9)	3890(7)	107(4)
C(202)	8752(11)	6666(11)	4003(8)	131(6)
C(203)	1581(8)	9191(8)	856(6)	90(4)
C(204)	-1080(20)	8210(20)	1246(13)	253(17)

Tabelle Bindungslängen [Å] von **19b**.

Cl(1)-C(201)	1.639(13)	C(37)-C(38)	1.39(3)
Cl(1A)-C(201)	1.88(3)	C(37)-C(49)	1.394(18)
Cl(2)-C(201)	1.613(13)	C(38)-C(39)	1.40(3)
Cl(2A)-C(201)	1.85(2)	C(39)-C(40)	1.43(2)
Cl(3)-C(201)	1.851(15)	C(40)-C(41)	1.391(17)
Cl(3A)-C(201)	1.40(3)	C(41)-C(49)	1.394(17)
Cl(4)-C(202)	1.640(17)	C(41)-C(42)	1.490(15)
Cl(5)-C(202)	1.698(16)	C(42)-C(43)	1.377(14)
Cl(6)-C(202)	1.759(17)	C(43)-C(44)	1.425(13)
Cl(7)-C(203)	1.717(12)	C(44)-C(45)	1.419(13)
Cl(8)-C(203)	1.742(13)	C(45)-C(46)	1.361(12)
Cl(9)-C(203)	1.731(12)	C(46)-C(47)	1.527(12)
Cl(10)-C(204)	1.505(19)	C(47)-C(48)	1.540(12)
Cl(11)-C(204)	1.92(4)	C(47)-C(52)	1.551(12)
Cl(12)-C(204)	1.53(4)	C(53)-C(54)	1.486(13)
Cl(13)-C(204)	1.84(3)	C(55)-C(56)	1.483(13)
Cl(14)-C(204)	1.65(4)	C(101)-C(102)	1.378(12)
Cl(15)-C(204)	1.64(3)	C(101)-C(148)	1.389(12)
O(1)-C(53)	1.338(10)	C(102)-C(124)	1.386(12)
O(1)-C(25)	1.408(9)	C(102)-C(103)	1.521(12)
O(2)-C(53)	1.209(10)	C(103)-C(104)	1.510(13)
O(3)-C(55)	1.347(11)	C(103)-C(151)	1.566(12)
O(3)-C(1)	1.408(10)	C(104)-C(105)	1.354(12)
O(4)-C(55)	1.195(11)	C(104)-C(122)	1.417(12)
O(5)-C(153)	1.300(11)	C(105)-C(106)	1.411(13)
O(5)-C(101)	1.414(10)	C(106)-C(120)	1.418(13)
O(6)-C(153)	1.264(15)	C(106)-C(107)	1.436(13)
O(6)-O(6A)	1.50(2)	C(107)-C(108)	1.348(13)
O(6A)-C(153)	1.40(2)	C(108)-C(118)	1.409(14)
O(6A)-Cl(11)	1.87(3)	C(108)-C(109)	1.477(15)
O(7)-C(155)	1.343(11)	C(109)-C(110)	1.379(15)
O(7)-C(125)	1.406(9)	C(109)-C(149)	1.414(15)
O(8)-C(155)	1.208(11)	C(110)-C(111)	1.404(16)
C(1)-C(2)	1.372(11)	C(111)-C(112)	1.366(18)
C(1)-C(48)	1.384(12)	C(112)-C(113)	1.409(19)
C(2)-C(24)	1.407(11)	C(113)-C(149)	1.392(17)
C(2)-C(3)	1.518(11)	C(113)-C(114)	1.41(2)
C(3)-C(4)	1.516(11)	C(114)-C(115)	1.36(2)
C(3)-C(51)	1.543(11)	C(115)-C(116)	1.46(2)
C(4)-C(5)	1.351(11)	C(116)-C(117)	1.399(16)
C(4)-C(22)	1.428(11)	C(117)-C(149)	1.404(16)
C(5)-C(6)	1.411(11)	C(117)-C(118)	1.488(15)
C(6)-C(7)	1.412(11)	C(118)-C(119)	1.393(14)

C(6)-C(20)	1.426(11)	C(119)-C(120)	1.426(13)
C(7)-C(8)	1.371(11)	C(120)-C(121)	1.433(13)
C(8)-C(18)	1.434(11)	C(121)-C(122)	1.357(12)
C(8)-C(9)	1.470(12)	C(122)-C(123)	1.541(13)
C(9)-C(10)	1.388(12)	C(123)-C(124)	1.527(12)
C(9)-C(50)	1.410(12)	C(123)-C(151)	1.543(12)
C(10)-C(11)	1.397(13)	C(124)-C(125)	1.392(12)
C(11)-C(12)	1.370(13)	C(125)-C(126)	1.359(12)
C(12)-C(13)	1.408(13)	C(126)-C(148)	1.422(11)
C(13)-C(50)	1.370(12)	C(126)-C(127)	1.517(12)
C(13)-C(14)	1.424(13)	C(127)-C(128)	1.511(11)
C(14)-C(15)	1.370(13)	C(127)-C(152)	1.554(11)
C(15)-C(16)	1.403(13)	C(128)-C(129)	1.362(11)
C(16)-C(17)	1.370(12)	C(128)-C(146)	1.431(11)
C(17)-C(50)	1.435(12)	C(129)-C(130)	1.424(11)
C(17)-C(18)	1.476(12)	C(130)-C(131)	1.400(11)
C(18)-C(19)	1.378(11)	C(130)-C(144)	1.434(11)
C(19)-C(20)	1.413(11)	C(131)-C(132)	1.362(11)
C(20)-C(21)	1.428(11)	C(132)-C(142)	1.436(11)
C(21)-C(22)	1.356(11)	C(132)-C(133)	1.474(12)
C(22)-C(23)	1.519(11)	C(133)-C(134)	1.378(12)
C(23)-C(24)	1.529(12)	C(133)-C(150)	1.401(12)
C(23)-C(51)	1.540(11)	C(134)-C(135)	1.413(13)
C(24)-C(25)	1.383(11)	C(135)-C(136)	1.359(14)
C(25)-C(26)	1.377(11)	C(136)-C(137)	1.410(14)
C(26)-C(48)	1.407(11)	C(137)-C(150)	1.396(12)
C(26)-C(27)	1.526(12)	C(137)-C(138)	1.408(13)
C(27)-C(28)	1.521(12)	C(138)-C(139)	1.372(13)
C(27)-C(52)	1.544(12)	C(139)-C(140)	1.405(13)
C(28)-C(29)	1.359(12)	C(140)-C(141)	1.360(12)
C(28)-C(46)	1.423(12)	C(141)-C(150)	1.399(12)
C(29)-C(30)	1.416(12)	C(141)-C(142)	1.482(12)
C(30)-C(44)	1.423(13)	C(142)-C(143)	1.378(11)
C(30)-C(31)	1.428(13)	C(143)-C(144)	1.409(11)
C(31)-C(32)	1.360(14)	C(144)-C(145)	1.428(11)
C(32)-C(42)	1.414(15)	C(145)-C(146)	1.355(11)
C(32)-C(33)	1.487(16)	C(146)-C(147)	1.532(12)
C(33)-C(34)	1.366(17)	C(147)-C(148)	1.526(12)
C(33)-C(49)	1.408(17)	C(147)-C(152)	1.542(11)
C(34)-C(35)	1.405(17)	C(153)-C(154)	1.479(14)
C(35)-C(36)	1.35(2)	C(155)-C(156)	1.470(13)
C(36)-C(37)	1.44(2)		

Tabelle Bindungswinkel [°] von **19b**.

C(53)-O(1)-C(25)	119.3(6)	C(105)-C(104)-C(122)	121.5(9)
C(55)-O(3)-C(1)	119.0(6)	C(105)-C(104)-C(103)	131.4(8)
C(153)-O(5)-C(101)	121.5(7)	C(122)-C(104)-C(103)	106.8(8)
C(153)-O(6)-O(6A)	60.1(10)	C(104)-C(105)-C(106)	119.5(9)
C(153)-O(6A)-O(6)	51.7(10)	C(105)-C(106)-C(120)	119.5(9)
C(155)-O(7)-C(125)	118.1(7)	C(105)-C(106)-C(107)	121.8(9)
C(2)-C(1)-C(48)	119.7(8)	C(120)-C(106)-C(107)	118.6(9)
C(2)-C(1)-O(3)	122.5(8)	C(108)-C(107)-C(106)	120.6(10)
C(48)-C(1)-O(3)	117.6(8)	C(107)-C(108)-C(118)	121.0(10)
C(1)-C(2)-C(24)	119.8(8)	C(107)-C(108)-C(109)	131.3(11)
C(1)-C(2)-C(3)	132.9(7)	C(118)-C(108)-C(109)	107.5(9)
C(24)-C(2)-C(3)	106.8(7)	C(110)-C(109)-C(149)	117.7(11)
C(4)-C(3)-C(2)	103.9(6)	C(110)-C(109)-C(108)	135.5(11)
C(4)-C(3)-C(51)	100.0(7)	C(149)-C(109)-C(108)	106.8(11)
C(2)-C(3)-C(51)	99.4(6)	C(109)-C(110)-C(111)	119.4(13)
C(5)-C(4)-C(22)	120.4(7)	C(112)-C(111)-C(110)	122.5(14)
C(5)-C(4)-C(3)	133.3(8)	C(111)-C(112)-C(113)	119.8(13)
C(22)-C(4)-C(3)	106.0(7)	C(149)-C(113)-C(112)	117.2(13)
C(4)-C(5)-C(6)	120.7(8)	C(149)-C(113)-C(114)	114.5(16)

C(5)-C(6)-C(7)	121.4(8)	C(112)-C(113)-C(114)	128.3(15)
C(5)-C(6)-C(20)	118.9(7)	C(115)-C(114)-C(113)	121.0(16)
C(7)-C(6)-C(20)	119.6(7)	C(114)-C(115)-C(116)	125.4(14)
C(8)-C(7)-C(6)	120.1(7)	C(117)-C(116)-C(115)	112.8(13)
C(7)-C(8)-C(18)	120.1(7)	C(116)-C(117)-C(149)	121.1(12)
C(7)-C(8)-C(9)	132.2(8)	C(116)-C(117)-C(118)	133.1(13)
C(18)-C(8)-C(9)	107.7(7)	C(149)-C(117)-C(118)	105.8(10)
C(10)-C(9)-C(50)	117.6(8)	C(119)-C(118)-C(108)	120.9(10)
C(10)-C(9)-C(8)	135.2(8)	C(119)-C(118)-C(117)	130.4(11)
C(50)-C(9)-C(8)	107.2(7)	C(108)-C(118)-C(117)	108.6(10)
C(9)-C(10)-C(11)	117.9(9)	C(118)-C(119)-C(120)	118.7(10)
C(12)-C(11)-C(10)	123.8(9)	C(106)-C(120)-C(119)	120.0(10)
C(11)-C(12)-C(13)	119.1(9)	C(106)-C(120)-C(121)	119.6(9)
C(50)-C(13)-C(12)	116.9(8)	C(119)-C(120)-C(121)	120.0(9)
C(50)-C(13)-C(14)	116.4(9)	C(122)-C(121)-C(120)	118.9(9)
C(12)-C(13)-C(14)	126.7(9)	C(121)-C(122)-C(104)	121.0(9)
C(15)-C(14)-C(13)	119.3(9)	C(121)-C(122)-C(123)	133.4(9)
C(14)-C(15)-C(16)	123.8(9)	C(104)-C(122)-C(123)	105.4(8)
C(17)-C(16)-C(15)	118.2(9)	C(124)-C(123)-C(122)	103.4(7)
C(16)-C(17)-C(50)	117.9(8)	C(124)-C(123)-C(151)	99.3(7)
C(16)-C(17)-C(18)	136.2(8)	C(122)-C(123)-C(151)	100.9(7)
C(50)-C(17)-C(18)	105.8(7)	C(102)-C(124)-C(125)	120.3(8)
C(19)-C(18)-C(8)	121.0(7)	C(102)-C(124)-C(123)	106.0(8)
C(19)-C(18)-C(17)	130.7(8)	C(125)-C(124)-C(123)	133.5(8)
C(8)-C(18)-C(17)	108.3(7)	C(126)-C(125)-C(124)	119.7(8)
C(18)-C(19)-C(20)	119.2(7)	C(126)-C(125)-O(7)	119.4(7)
C(19)-C(20)-C(6)	120.0(7)	C(124)-C(125)-O(7)	120.8(8)
C(19)-C(20)-C(21)	120.3(7)	C(125)-C(126)-C(148)	120.5(8)
C(6)-C(20)-C(21)	119.6(7)	C(125)-C(126)-C(127)	133.0(8)
C(22)-C(21)-C(20)	119.2(7)	C(148)-C(126)-C(127)	106.0(7)
C(21)-C(22)-C(4)	121.1(7)	C(128)-C(127)-C(126)	104.0(6)
C(21)-C(22)-C(23)	132.5(7)	C(128)-C(127)-C(152)	99.9(6)
C(4)-C(22)-C(23)	106.1(7)	C(126)-C(127)-C(152)	100.1(6)
C(22)-C(23)-C(24)	103.3(6)	C(129)-C(128)-C(146)	120.2(7)
C(22)-C(23)-C(51)	100.4(6)	C(129)-C(128)-C(127)	133.0(7)
C(24)-C(23)-C(51)	99.0(6)	C(146)-C(128)-C(127)	106.4(7)
C(25)-C(24)-C(2)	120.2(8)	C(128)-C(129)-C(130)	120.4(8)
C(25)-C(24)-C(23)	133.2(8)	C(131)-C(130)-C(129)	121.3(7)
C(2)-C(24)-C(23)	106.0(7)	C(131)-C(130)-C(144)	119.6(7)
C(26)-C(25)-C(24)	120.5(8)	C(129)-C(130)-C(144)	118.9(7)
C(26)-C(25)-O(1)	122.2(7)	C(132)-C(131)-C(130)	120.5(7)
C(24)-C(25)-O(1)	117.2(8)	C(131)-C(132)-C(142)	120.2(8)
C(25)-C(26)-C(48)	118.8(8)	C(131)-C(132)-C(133)	133.1(8)
C(25)-C(26)-C(27)	133.3(8)	C(142)-C(132)-C(133)	106.6(7)
C(48)-C(26)-C(27)	107.4(7)	C(134)-C(133)-C(150)	118.5(8)
C(28)-C(27)-C(26)	103.5(7)	C(134)-C(133)-C(132)	134.1(8)
C(28)-C(27)-C(52)	100.3(7)	C(150)-C(133)-C(132)	107.4(7)
C(26)-C(27)-C(52)	98.5(7)	C(133)-C(134)-C(135)	118.7(9)
C(29)-C(28)-C(46)	121.7(8)	C(136)-C(135)-C(134)	121.7(10)
C(29)-C(28)-C(27)	132.2(8)	C(135)-C(136)-C(137)	121.7(10)
C(46)-C(28)-C(27)	106.0(8)	C(150)-C(137)-C(138)	115.9(9)
C(28)-C(29)-C(30)	119.2(9)	C(150)-C(137)-C(136)	115.4(9)
C(29)-C(30)-C(44)	119.3(9)	C(138)-C(137)-C(136)	128.8(10)
C(29)-C(30)-C(31)	120.7(9)	C(139)-C(138)-C(137)	119.9(9)
C(44)-C(30)-C(31)	120.0(9)	C(138)-C(139)-C(140)	123.0(9)
C(32)-C(31)-C(30)	119.5(10)	C(141)-C(140)-C(139)	118.3(9)
C(31)-C(32)-C(42)	120.7(10)	C(140)-C(141)-C(150)	118.9(8)
C(31)-C(32)-C(33)	131.0(12)	C(140)-C(141)-C(142)	135.0(9)
C(42)-C(32)-C(33)	108.3(11)	C(150)-C(141)-C(142)	106.1(7)
C(34)-C(33)-C(49)	119.4(12)	C(143)-C(142)-C(132)	120.7(8)
C(34)-C(33)-C(32)	135.2(13)	C(143)-C(142)-C(141)	131.2(8)
C(49)-C(33)-C(32)	105.4(12)	C(132)-C(142)-C(141)	108.1(7)
C(33)-C(34)-C(35)	118.5(14)	C(142)-C(143)-C(144)	119.3(8)
C(36)-C(35)-C(34)	122.8(17)	C(143)-C(144)-C(145)	120.9(7)
C(35)-C(36)-C(37)	120.7(15)	C(143)-C(144)-C(130)	119.7(7)
C(38)-C(37)-C(49)	116.7(19)	C(145)-C(144)-C(130)	119.3(7)
C(38)-C(37)-C(36)	127.8(17)	C(146)-C(145)-C(144)	119.8(8)
C(49)-C(37)-C(36)	115.5(17)	C(145)-C(146)-C(128)	121.4(8)

C(37)-C(38)-C(39)	120.1(18)	C(145)-C(146)-C(147)	132.7(8)
C(38)-C(39)-C(40)	123.3(18)	C(128)-C(146)-C(147)	105.5(7)
C(41)-C(40)-C(39)	115.5(16)	C(148)-C(147)-C(146)	103.9(6)
C(40)-C(41)-C(49)	120.3(13)	C(148)-C(147)-C(152)	99.4(6)
C(40)-C(41)-C(42)	133.6(14)	C(146)-C(147)-C(152)	100.0(6)
C(49)-C(41)-C(42)	106.0(11)	C(101)-C(148)-C(126)	119.2(8)
C(43)-C(42)-C(32)	121.6(9)	C(101)-C(148)-C(147)	134.0(8)
C(43)-C(42)-C(41)	130.8(12)	C(126)-C(148)-C(147)	106.3(7)
C(32)-C(42)-C(41)	107.6(11)	C(113)-C(149)-C(117)	125.2(13)
C(42)-C(43)-C(44)	119.1(10)	C(113)-C(149)-C(109)	123.4(14)
C(45)-C(44)-C(30)	120.0(8)	C(117)-C(149)-C(109)	111.3(11)
C(45)-C(44)-C(43)	120.9(10)	C(137)-C(150)-C(141)	124.1(8)
C(30)-C(44)-C(43)	118.9(10)	C(137)-C(150)-C(133)	124.1(8)
C(46)-C(45)-C(44)	119.4(9)	C(141)-C(150)-C(133)	111.8(8)
C(45)-C(46)-C(28)	120.3(9)	C(123)-C(151)-C(103)	93.4(7)
C(45)-C(46)-C(47)	132.5(9)	C(147)-C(152)-C(127)	94.3(6)
C(28)-C(46)-C(47)	106.9(8)	O(6)-C(153)-O(5)	119.3(10)
C(46)-C(47)-C(48)	103.9(7)	O(6)-C(153)-O(6A)	68.2(11)
C(46)-C(47)-C(52)	99.6(7)	O(5)-C(153)-O(6A)	108.5(12)
C(48)-C(47)-C(52)	98.1(7)	O(6)-C(153)-C(154)	124.1(11)
C(1)-C(48)-C(26)	121.0(8)	O(5)-C(153)-C(154)	112.1(10)
C(1)-C(48)-C(47)	132.7(8)	O(6A)-C(153)-C(154)	114.9(12)
C(26)-C(48)-C(47)	105.9(8)	O(8)-C(155)-O(7)	122.1(9)
C(41)-C(49)-C(37)	124.2(16)	O(8)-C(155)-C(156)	125.2(9)
C(41)-C(49)-C(33)	112.6(12)	O(7)-C(155)-C(156)	112.7(9)
C(37)-C(49)-C(33)	123.2(17)	Cl(2)-C(201)-Cl(1)	136.5(10)
C(13)-C(50)-C(9)	124.7(8)	Cl(3A)-C(201)-Cl(2A)	147(2)
C(13)-C(50)-C(17)	124.3(8)	Cl(2)-C(201)-Cl(3)	109.0(8)
C(9)-C(50)-C(17)	111.0(8)	Cl(1)-C(201)-Cl(3)	102.7(7)
C(23)-C(51)-C(3)	94.7(6)	Cl(2A)-C(201)-Cl(3)	114.5(9)
C(27)-C(52)-C(47)	95.3(7)	Cl(3A)-C(201)-Cl(1A)	113(2)
O(2)-C(53)-O(1)	123.8(8)	Cl(3)-C(201)-Cl(1A)	123.8(11)
O(2)-C(53)-C(54)	125.4(9)	Cl(4)-C(202)-Cl(5)	113.2(9)
O(1)-C(53)-C(54)	110.8(8)	Cl(4)-C(202)-Cl(6)	110.5(11)
O(4)-C(55)-O(3)	123.5(8)	Cl(5)-C(202)-Cl(6)	109.5(9)
O(4)-C(55)-C(56)	125.0(9)	Cl(7)-C(203)-Cl(9)	111.7(7)
O(3)-C(55)-C(56)	111.5(9)	Cl(7)-C(203)-Cl(8)	111.6(7)
C(102)-C(101)-C(148)	119.7(8)	Cl(9)-C(203)-Cl(8)	108.5(7)
C(102)-C(101)-O(5)	120.3(7)	Cl(12)-C(204)-Cl(10)	127(2)
C(148)-C(101)-O(5)	119.8(8)	Cl(12)-C(204)-Cl(15)	108(2)
C(101)-C(102)-C(124)	120.4(8)	Cl(12)-C(204)-Cl(14)	134(2)
C(101)-C(102)-C(103)	131.5(8)	Cl(15)-C(204)-Cl(14)	117(3)
C(124)-C(102)-C(103)	107.4(8)	Cl(12)-C(204)-Cl(13)	114.2(10)
C(104)-C(103)-C(102)	103.9(7)	Cl(10)-C(204)-Cl(13)	119(2)
C(104)-C(103)-C(151)	100.5(7)	Cl(15)-C(204)-Cl(13)	109(2)
C(102)-C(103)-C(151)	98.6(7)	Cl(12)-C(204)-Cl(11)	123.3(16)

**Tabelle** Anisotrope Versetzungsparameter ( $\cdot 10^3$ ) [ $\text{\AA}^2$ ] für **19b**. Der Exponent des anisotropen Versetzungsfaktors besitzt die Form:  $-2\pi^2[h^2a^*U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cl(1)	148(5)	125(4)	168(5)	69(4)	-86(4)	-89(4)
Cl(1A)	110(18)	190(30)	80(15)	-16(19)	-20(12)	30(20)
Cl(2)	84(4)	275(9)	68(3)	34(5)	-28(3)	-65(5)
Cl(2A)	90(11)	64(9)	76(11)	-5(8)	-6(9)	-25(9)
Cl(3)	81(3)	107(4)	76(3)	5(2)	-14(2)	-17(2)
Cl(3A)	110(20)	150(30)	520(80)	-150(40)	20(40)	-80(20)
Cl(4)	332(10)	192(6)	237(7)	114(6)	-106(7)	-56(6)
Cl(5)	290(7)	200(5)	164(5)	42(4)	-100(5)	-157(6)
Cl(6)	135(4)	159(4)	184(5)	-53(4)	-40(3)	-15(3)
Cl(7)	110(3)	198(5)	174(5)	-69(4)	27(3)	-41(3)

Cl(8)	129(3)	114(3)	124(3)	27(2)	-37(3)	-18(2)
Cl(9)	135(4)	196(5)	160(4)	81(4)	-83(3)	-70(3)
Cl(10)	177(8)	254(10)	116(6)	-30(6)	-33(5)	-61(7)
Cl(11)	102(11)	320(30)	95(10)	4(13)	-27(9)	-74(15)
Cl(12)	133(4)	100(4)	81(3)	23(3)	-62(3)	-14(3)
Cl(13)	113(4)	80(3)	132(4)	15(3)	-61(3)	-17(3)
Cl(14)	360(40)	300(40)	420(50)	140(40)	-180(40)	-260(40)
Cl(15)	134(18)	310(30)	350(40)	-220(30)	-20(20)	-60(20)
O(1)	63(4)	41(3)	28(3)	8(3)	-21(3)	-21(3)
O(2)	90(5)	59(5)	46(4)	9(3)	-32(4)	-24(4)
O(3)	66(4)	40(4)	36(4)	7(3)	-16(3)	-26(3)
O(4)	136(7)	74(5)	54(5)	11(4)	-23(5)	-62(5)
O(5)	71(4)	43(4)	30(4)	10(3)	-20(3)	-25(3)
O(6)	100(10)	39(7)	35(6)	1(5)	-21(6)	-20(6)
O(6A)	140(20)	84(13)	54(11)	24(10)	-55(12)	-68(14)
O(7)	65(4)	37(3)	36(3)	11(3)	-19(3)	-24(3)
O(8)	160(8)	85(6)	63(5)	11(4)	-35(5)	-82(6)
C(1)	68(7)	38(5)	26(5)	13(4)	-20(5)	-27(5)
C(2)	42(6)	32(5)	34(5)	8(4)	-11(4)	-15(4)
C(3)	58(6)	42(5)	35(5)	8(4)	-15(4)	-24(5)
C(4)	43(5)	43(5)	35(5)	5(5)	-8(4)	-21(4)
C(5)	48(6)	41(6)	44(6)	5(5)	-14(4)	-20(4)
C(6)	41(5)	37(6)	37(6)	3(4)	-9(4)	-16(4)
C(7)	44(5)	40(6)	36(6)	1(4)	-18(4)	-11(4)
C(8)	42(5)	39(6)	38(5)	5(5)	-16(4)	-14(4)
C(9)	46(6)	38(6)	44(6)	6(5)	-10(4)	-11(4)
C(10)	74(7)	48(6)	40(6)	4(5)	-21(5)	-21(5)
C(11)	89(8)	69(8)	36(6)	17(6)	-25(5)	-20(6)
C(12)	90(8)	60(8)	52(7)	25(6)	-22(6)	-23(6)
C(13)	72(7)	38(6)	53(7)	13(5)	-23(5)	-20(5)
C(14)	92(8)	57(7)	55(7)	22(6)	-24(6)	-30(6)
C(15)	90(8)	30(6)	76(8)	14(6)	-28(6)	-23(5)
C(16)	74(7)	40(6)	57(6)	0(5)	-23(5)	-16(5)
C(17)	45(5)	35(6)	41(6)	10(4)	-11(4)	-6(4)
C(18)	42(5)	37(5)	42(6)	5(5)	-15(4)	-10(4)
C(19)	40(5)	37(6)	41(6)	-4(4)	-16(4)	-10(4)
C(20)	42(5)	40(6)	34(5)	2(4)	-16(4)	-14(4)
C(21)	44(5)	33(6)	38(6)	-1(4)	-10(4)	-11(4)
C(22)	51(6)	46(6)	33(5)	7(5)	-17(4)	-21(4)
C(23)	48(6)	38(5)	32(5)	3(4)	-10(4)	-17(4)
C(24)	64(7)	38(5)	27(5)	13(4)	-13(4)	-27(5)
C(25)	55(6)	41(5)	31(5)	12(4)	-16(5)	-27(5)
C(26)	45(6)	41(5)	33(5)	6(4)	-11(5)	-15(5)
C(27)	51(6)	54(6)	48(6)	12(5)	-18(5)	-21(5)
C(28)	41(6)	58(6)	40(6)	2(5)	-13(4)	-12(5)
C(29)	50(6)	62(7)	42(6)	8(5)	-15(5)	-25(5)
C(30)	43(6)	70(7)	52(7)	15(6)	-11(5)	-21(5)
C(31)	44(6)	71(7)	65(8)	17(6)	-16(5)	-26(5)
C(32)	49(7)	80(8)	74(8)	21(7)	-21(6)	-22(6)
C(33)	44(7)	80(9)	104(11)	42(8)	-23(6)	-17(6)
C(34)	73(8)	85(9)	136(12)	54(10)	-39(8)	-40(7)
C(35)	78(9)	111(12)	200(18)	87(13)	-61(11)	-43(8)
C(36)	96(11)	124(15)	187(19)	107(15)	-55(12)	-46(10)
C(37)	84(10)	119(13)	130(14)	87(12)	-39(9)	-32(9)
C(38)	147(16)	220(30)	160(20)	140(20)	-66(14)	-74(17)
C(39)	150(16)	240(20)	86(12)	100(16)	-50(11)	-68(17)
C(40)	110(11)	157(14)	79(10)	58(10)	-31(8)	-50(10)
C(41)	60(7)	99(10)	74(10)	30(8)	-22(6)	-17(7)
C(42)	39(6)	91(9)	59(8)	27(7)	-5(5)	-18(6)
C(43)	54(7)	91(9)	50(7)	14(6)	-14(5)	-25(6)
C(44)	38(6)	70(7)	43(6)	14(6)	-5(4)	-12(5)
C(45)	48(6)	67(7)	47(7)	2(5)	-6(5)	-13(5)
C(46)	45(6)	59(6)	45(6)	9(5)	-10(5)	-16(5)
C(47)	52(6)	50(6)	49(6)	3(5)	-8(5)	-16(5)
C(48)	57(7)	42(5)	32(5)	10(4)	-12(5)	-18(5)
C(49)	59(8)	112(12)	93(11)	47(10)	-20(7)	-27(7)
C(50)	39(5)	39(6)	49(6)	6(5)	-13(4)	-8(4)
C(51)	57(6)	49(6)	32(5)	6(4)	-9(4)	-25(5)

---

C(52)	60(6)	61(7)	46(6)	6(5)	-11(5)	-19(5)
C(53)	65(7)	53(7)	44(6)	10(6)	-15(5)	-26(6)
C(54)	90(8)	60(7)	43(6)	-1(5)	-26(5)	-28(6)
C(55)	82(7)	48(6)	41(7)	7(5)	-20(6)	-23(6)
C(56)	112(9)	57(6)	52(7)	-2(5)	-24(6)	-43(6)
C(101)	62(7)	33(5)	32(5)	4(4)	-22(5)	-18(5)
C(102)	49(6)	50(6)	30(5)	4(5)	-9(5)	-19(5)
C(103)	57(6)	62(6)	45(6)	14(5)	-15(5)	-20(5)
C(104)	51(6)	47(6)	49(6)	12(5)	-12(5)	-16(5)
C(105)	50(6)	67(8)	41(6)	17(5)	-16(5)	-14(5)
C(106)	47(6)	64(7)	53(7)	16(6)	-13(5)	-14(5)
C(107)	52(6)	70(8)	56(7)	10(6)	-21(5)	-9(5)
C(108)	58(7)	74(8)	57(8)	1(7)	-24(5)	-15(6)
C(109)	56(7)	73(9)	61(8)	-13(6)	-17(5)	-11(6)
C(110)	64(8)	67(8)	117(10)	-9(9)	-22(7)	-5(6)
C(111)	93(10)	66(9)	131(13)	-13(9)	-34(9)	-19(7)
C(112)	94(10)	94(12)	128(14)	-20(11)	-26(9)	-26(9)
C(113)	84(9)	115(13)	77(10)	-31(10)	-34(7)	-15(8)
C(114)	116(13)	119(14)	139(18)	-45(13)	-44(11)	6(11)
C(115)	136(14)	136(14)	77(10)	-25(11)	-54(9)	1(12)
C(116)	96(10)	123(11)	67(9)	-19(8)	-29(7)	1(8)
C(117)	71(8)	89(10)	62(9)	-7(7)	-19(6)	-13(7)
C(118)	52(7)	70(8)	56(7)	-12(7)	-11(5)	5(6)
C(119)	53(7)	80(9)	50(7)	5(6)	-10(5)	-4(6)
C(120)	43(6)	68(7)	42(7)	3(6)	-7(5)	-9(5)
C(121)	56(6)	70(8)	40(7)	14(5)	-7(5)	-20(5)
C(122)	38(6)	61(7)	50(7)	7(6)	-7(5)	-15(5)
C(123)	60(7)	57(6)	48(6)	19(5)	-15(5)	-24(5)
C(124)	55(7)	53(6)	28(5)	1(5)	-7(5)	-27(5)
C(125)	55(7)	39(5)	37(6)	10(4)	-22(5)	-21(5)
C(126)	55(7)	39(5)	38(5)	3(4)	-18(5)	-22(5)
C(127)	55(6)	33(5)	40(6)	12(4)	-17(5)	-13(4)
C(128)	47(5)	36(5)	36(6)	6(4)	-8(4)	-17(4)
C(129)	45(5)	42(6)	36(6)	8(4)	-11(4)	-16(4)
C(130)	42(5)	40(5)	42(6)	12(5)	-15(4)	-20(4)
C(131)	47(5)	37(5)	36(6)	16(4)	-18(4)	-19(4)
C(132)	44(5)	42(6)	38(5)	13(5)	-16(4)	-18(4)
C(133)	44(6)	46(6)	48(7)	6(5)	-16(4)	-18(4)
C(134)	64(7)	57(6)	46(6)	10(5)	-19(5)	-24(5)
C(135)	92(8)	74(8)	46(6)	-3(6)	-22(6)	-36(7)
C(136)	84(8)	67(8)	73(9)	-9(6)	-22(6)	-29(6)
C(137)	68(7)	47(6)	56(7)	1(6)	-20(5)	-22(5)
C(138)	88(8)	44(7)	72(8)	-5(6)	-25(6)	-24(6)
C(139)	80(7)	39(6)	77(8)	11(6)	-29(6)	-27(5)
C(140)	78(7)	46(6)	63(7)	17(6)	-25(6)	-27(5)
C(141)	43(6)	41(6)	55(7)	5(5)	-17(5)	-18(4)
C(142)	33(5)	45(6)	46(6)	10(5)	-12(4)	-11(4)
C(143)	42(5)	44(6)	44(6)	17(4)	-15(4)	-19(4)
C(144)	38(5)	33(5)	43(6)	9(4)	-13(4)	-13(4)
C(145)	44(5)	44(6)	39(6)	11(4)	-14(4)	-17(4)
C(146)	43(5)	47(6)	35(5)	2(5)	-6(4)	-16(5)
C(147)	56(6)	50(6)	28(5)	10(4)	-11(4)	-22(5)
C(148)	57(6)	40(5)	29(5)	1(4)	-12(4)	-23(5)
C(149)	57(7)	85(10)	86(10)	-24(8)	-18(6)	-2(6)
C(150)	47(6)	35(6)	51(7)	6(5)	-15(5)	-13(4)
C(151)	55(6)	67(7)	56(6)	13(5)	-18(5)	-24(5)
C(152)	46(5)	35(5)	46(6)	-4(4)	-8(4)	-11(4)
C(153)	180(13)	77(10)	42(8)	27(7)	-60(8)	-72(10)
C(154)	120(10)	68(7)	44(6)	20(6)	-33(6)	-41(7)
C(155)	75(7)	42(6)	49(7)	-1(5)	-11(5)	-22(5)
C(156)	88(8)	51(6)	56(7)	25(5)	-14(6)	-23(6)
C(201)	104(10)	111(11)	124(12)	35(9)	-17(9)	-64(9)
C(202)	85(10)	177(16)	144(14)	25(12)	-31(9)	-60(11)
C(203)	69(8)	97(9)	94(9)	4(7)	-15(7)	-20(7)
C(204)	290(30)	260(30)	170(20)	-140(20)	100(20)	-140(30)

---



**Tabelle** Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter ( $\cdot 10^3$ ) [ $\text{\AA}^2$ ] für **19b**.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
H(3)	4148	354	3719	51
H(5)	3863	1581	2766	52
H(7)	3746	2738	1989	48
H(10)	3799	3623	817	64
H(11)	3778	4688	62	78
H(12)	3792	6033	349	81
H(14)	3832	7076	1292	79
H(15)	3746	7289	2397	76
H(16)	3801	6187	3122	68
H(19)	3697	4657	3697	47
H(21)	3817	3486	4471	47
H(23)	4018	2012	5210	47
H(27)	8184	769	4683	59
H(29)	8443	2158	3959	59
H(31)	8796	3234	3202	70
H(34)	8999	4764	2722	111
H(35)	9004	5930	2095	147
H(36)	8876	5931	1020	157
H(38)	8825	4964	-30	200
H(39)	8457	3807	-335	185
H(40)	8563	2599	333	135
H(43)	8653	1566	1405	78
H(45)	8494	404	2146	68
H(47)	8308	-786	3120	62
H(51A)	3904	561	4955	53
H(51B)	3034	1284	4743	53
H(52A)	8427	-768	4311	68
H(52B)	9282	-516	3892	68
H(54A)	6431	2110	6538	93
H(54B)	6513	2677	5940	93
H(54C)	5496	2634	6286	93
H(56A)	6005	-2104	2571	104
H(56B)	5892	-1253	2209	104
H(56C)	6915	-1831	2323	104
H(103)	1755	2809	319	65
H(105)	1488	4332	1024	64
H(107)	1271	5619	1772	74
H(110)	1164	7252	2228	105
H(111)	1204	8416	2859	117
H(112)	1292	8325	3943	129
H(114)	1376	7319	4967	162
H(115)	1503	5991	5318	150
H(119)	1257	3893	3588	80
H(121)	1391	2635	2854	68
H(123)	1659	1313	1870	64
H(127)	5815	-142	1241	51
H(129)	6053	900	2235	48
H(131)	6170	1962	3017	45
H(134)	6123	2845	4185	65
H(135)	6149	3866	4974	82
H(136)	6173	5207	4692	88
H(138)	6284	6268	3740	79
H(13F)	6378	6446	2634	74
H(140)	6337	5380	1900	71
H(143)	6306	3866	1324	50
H(145)	6132	2815	546	50
H(147)	5914	1486	-219	52
H(15A)	1542	1396	674	69
H(15B)	660	2164	1101	69
H(15C)	6063	-53	12	52

---

H(15D)	6917	140	230	52
H(15E)	4256	3426	-1086	109
H(15F)	3950	2959	-1607	109
H(15G)	3155	3547	-1017	109
H(15H)	3351	-1298	2389	99
H(15I)	4223	-1030	2483	99
H(15J)	3149	-454	2825	99
H(201)	1827	110	3933	129
H(202)	9420	6427	3765	157
H(203)	2140	9356	833	108

---

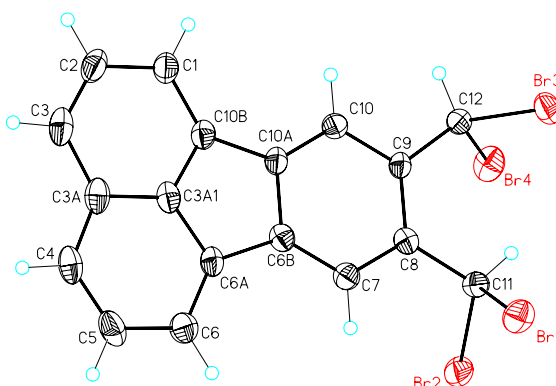
---

### 4.5.3 Kristallstrukturanalyse von **35**

#### Darstellung von Einkristallen von **35**

Eine bei 50 °C gesättigte Lösung von **35** wird in Chloroform hergestellt. Die Lösung lässt man im abgeschalteten aber noch heißen Wasserbad langsam abkühlen. Nach 20 Stunden werden orangefarbige Kristalle erhalten, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet sind.

**Tabelle:** Daten zur Strukturbestimmung von **35**.

<div>Identifikationscode: cam_kla3_0m</div> <div>Summenformel: C<sub>18</sub> H<sub>10</sub> Br<sub>4</sub></div> <div>Formelmasse: 545.90 Da</div> <div>Kristallform: Tafeln</div> <div>Kristallfarbe: orange</div> <div>Kristallgröße [mm]: 0.24 0.16 0.08</div>		
Messung	Zelldaten	
<div>Diffraktometer: Siemens SMART Drei-Achsen-Goniometer mit APEX II Flächendetektorsystem.</div> <div>Steuersoftware: Bruker AXS APEX 2 Vers. 2.0-2 2006</div> <div>Messtemperatur [K]: 203(2)</div> <div><math>\lambda</math> [Å]: 0.71073</div> <div>Data collection strategy APEX 2/COSMO</div> <div><math>\theta</math> (Messung) [°]: 2.77- 26.09</div> <div>Vollständigkeit [%]: 98.3</div> <div>Indexbereiche: -17&lt;=h&lt;=16, -10&lt;=k&lt;=10, -16&lt;=l&lt;=18</div>	<div>Kristallsystem: monoklin</div> <div>Raumgruppe: <math>P2_1/c</math></div> <div>Z: 4</div> <div><math>V</math> [Å<sup>3</sup>]: 1615.51(13)</div> <div>Reflexe (Zelle): 5796</div> <div><math>\theta</math> (Zelle) [°]: 2.67-26.03</div> <div>Dichte [gcm<sup>-3</sup>]: 2.244</div> <div>F(000): 1032</div>	<div><math>a</math> [Å]: 14.3490(7)</div> <div><math>b</math> [Å]: 8.5545(4)</div> <div><math>c</math> [Å]: 14.7404(7)</div> <div><math>\alpha</math> [°]: 90</div> <div><math>\beta</math> [°]: 116.765(2)</div> <div><math>\gamma</math> [°]: 90</div>
Datenreduktion	Verfeinerung	
<div>Datenreduktion: Bruker AXS APEX 2 Vers. 2.0-2 2006</div> <div>Absorptionskorrektur: Bruker AXS APEX 2 Vers. 2.0-2 2006</div> <div><math>\mu</math> [mm<sup>-1</sup>]: 9.957</div> <div>Absorptionskorrektur: empirisch</div> <div><math>R_{\text{merge}}</math> vor/nach Korrektur: 0.1168 / 0.0368</div> <div>Transmission max./min.: 0.91/0.59</div> <div>Reflexe: 13965</div> <div>Unabhängige Reflexe: 3160</div> <div><math>R_{\text{int}}</math>: 0.0394</div>	<div>Programm: Bruker AXS SHELXTL Vers. 6.12 W95/98/NT/2000/ME</div> <div>Daten/Beschränkungen/Parameter: 2555/0/200</div> <div>Güte der Anpassung auf <math>F^2</math>: 1.029</div> <div>Gewichtung: <math>w=1/[\sigma^2(\text{Fo}^2)+(0.0291\text{P})^2+0.9339\text{P}]</math> mit <math>\text{P}=(\text{Fo}^2+2\text{Fc}^2)/3</math></div> <div><math>R_1/wR_2</math> (obs.): 0.0251/0.0576</div> <div><math>R_1/wR_2</math> (alle Daten): 0.0376/0.0618</div> <div>Flackparameter: 0.00061(15)</div> <div><math>e</math> min/max [eÅ<sup>-3</sup>]: -0.432/0.599</div>	
<div>Die Wasserstoffatome wurden in idealisierter Geometrie reitend mit 1.2-fachem isotropen Versetzungsparametern des äquivalenten <math>U_{ii}</math> des entsprechenden Kohlenstoffatoms verfeinert.</div>		

**Tabelle** Fraktionale Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter ( $\cdot 10^3$ ) [ $\text{\AA}^2$ ] für **35**.  
 $U(\text{eq})$  ist als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors definiert.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
Br(1)	1030(1)	961(1)	1381(1)	34(1)
Br(2)	451(1)	3586(1)	2570(1)	33(1)
Br(3)	1721(1)	4220(1)	-202(1)	35(1)
Br(4)	1121(1)	6849(1)	970(1)	33(1)
C(1)	6481(3)	4902(4)	4146(2)	30(1)
C(2)	7460(3)	4569(4)	4982(3)	34(1)
C(3)	7574(3)	3538(4)	5735(3)	33(1)
C(3A)	6699(3)	2785(4)	5726(2)	29(1)
C(3A1)	5734(2)	3119(4)	4894(2)	24(1)
C(4)	6661(3)	1753(4)	6461(3)	33(1)
C(5)	5725(3)	1163(4)	6349(3)	36(1)
C(6)	4766(3)	1525(4)	5503(3)	31(1)
C(6A)	4781(2)	2491(4)	4768(2)	25(1)
C(6B)	3985(2)	3123(3)	3795(2)	23(1)
C(7)	2930(2)	2826(4)	3261(2)	24(1)
C(8)	2336(2)	3571(3)	2342(2)	21(1)
C(9)	2816(2)	4656(3)	1963(2)	20(1)
C(10)	3895(2)	4924(4)	2499(2)	23(1)
C(10A)	4488(2)	4156(3)	3401(2)	22(1)
C(10B)	5613(2)	4156(3)	4105(2)	24(1)
C(11)	1202(2)	3160(3)	1774(2)	22(1)
C(12)	2259(2)	5566(4)	1002(2)	25(1)

**Tabelle** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von **35**.

Br(1)-C(11)	1.951(3)	C(6A)-C(3A1)-C(3A)	123.8(3)
Br(2)-C(11)	1.951(3)	C(6A)-C(3A1)-C(10B)	112.5(3)
Br(3)-C(12)	1.959(3)	C(3A)-C(3A1)-C(10B)	123.7(3)
Br(4)-C(12)	1.951(3)	C(5)-C(4)-C(3A)	120.6(3)
C(1)-C(10B)	1.376(5)	C(4)-C(5)-C(6)	122.4(3)
C(1)-C(2)	1.419(5)	C(6A)-C(6)-C(5)	118.3(3)
C(2)-C(3)	1.370(5)	C(6)-C(6A)-C(3A1)	119.2(3)
C(3)-C(3A)	1.406(5)	C(6)-C(6A)-C(6B)	135.2(3)
C(3A)-C(3A1)	1.405(4)	C(3A1)-C(6A)-C(6B)	105.6(3)
C(3A)-C(4)	1.417(5)	C(7)-C(6B)-C(10A)	120.7(3)
C(3A1)-C(6A)	1.402(5)	C(7)-C(6B)-C(6A)	131.0(3)
C(3A1)-C(10B)	1.410(4)	C(10A)-C(6B)-C(6A)	108.2(3)
C(4)-C(5)	1.373(5)	C(6B)-C(7)-C(8)	120.4(3)
C(5)-C(6)	1.414(5)	C(7)-C(8)-C(9)	119.5(3)
C(6)-C(6A)	1.370(4)	C(7)-C(8)-C(11)	118.2(3)
C(6A)-C(6B)	1.476(4)	C(9)-C(8)-C(11)	122.3(3)
C(6B)-C(7)	1.379(4)	C(10)-C(9)-C(8)	119.7(3)
C(6B)-C(10A)	1.419(4)	C(10)-C(9)-C(12)	115.6(3)
C(7)-C(8)	1.389(4)	C(8)-C(9)-C(12)	124.7(3)
C(8)-C(9)	1.412(4)	C(10A)-C(10)-C(9)	120.6(3)
C(8)-C(11)	1.498(4)	C(10)-C(10A)-C(6B)	119.0(3)
C(9)-C(10)	1.404(4)	C(10)-C(10A)-C(10B)	133.0(3)
C(9)-C(12)	1.494(4)	C(6B)-C(10A)-C(10B)	108.0(3)
C(10)-C(10A)	1.380(4)	C(1)-C(10B)-C(3A1)	118.9(3)
C(10A)-C(10B)	1.475(4)	C(1)-C(10B)-C(10A)	135.5(3)
		C(3A1)-C(10B)-C(10A)	105.6(3)
C(10B)-C(1)-C(2)	117.9(3)	C(8)-C(11)-Br(1)	110.7(2)
C(2)-C(1)	122.9(3)	C(8)-C(11)-Br(2)	112.0(2)
C(2)-C(3)-C(3A)	120.5(3)	Br(1)-C(11)-Br(2)	109.18(15)

C(3A)-C(3)	116.1(3)	C(9)-C(12)-Br(4)	113.6(2)
C(3A1)-C(3A)-C(4)	115.6(3)	C(9)-C(12)-Br(3)	112.2(2)
C(3)-C(3A)-C(4)	128.3(3)	Br(4)-C(12)-Br(3)	108.98(15)

**Tabelle** Anisotrope Versetzungsparameter ( $\cdot 10^3$ ) [ $\text{\AA}^2$ ] für **35**. Der Exponent des anisotropen Versetzungsfaktors besitzt die Form:  $-2\pi^2[h^2a^*{}^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Br(1)	36(1)	24(1)	39(1)	-4(1)	15(1)	-4(1)
Br(2)	22(1)	47(1)	31(1)	-4(1)	14(1)	-1(1)
Br(3)	31(1)	50(1)	21(1)	-2(1)	11(1)	-1(1)
Br(4)	28(1)	26(1)	40(1)	4(1)	9(1)	6(1)
C(1)	24(2)	38(2)	24(2)	-4(1)	8(1)	-2(2)
C(2)	20(2)	49(2)	32(2)	-12(2)	9(2)	-5(2)
C(3)	23(2)	39(2)	27(2)	-9(2)	3(2)	5(2)
C(3A)	25(2)	27(2)	26(2)	-5(1)	4(1)	5(1)
C(3A1)	21(2)	29(2)	20(2)	-4(1)	6(1)	6(1)
C(4)	29(2)	34(2)	23(2)	1(1)	1(1)	9(2)
C(5)	42(2)	34(2)	21(2)	6(1)	6(2)	3(2)
C(6)	27(2)	33(2)	29(2)	6(2)	9(2)	3(2)
C(6A)	21(2)	28(2)	20(2)	0(1)	5(1)	2(1)
C(6B)	22(2)	24(2)	22(2)	1(1)	9(1)	5(1)
C(7)	22(2)	26(2)	24(2)	2(1)	10(1)	3(1)
C(8)	22(2)	22(2)	20(2)	0(1)	9(1)	3(1)
C(9)	17(2)	23(2)	18(2)	0(1)	6(1)	1(1)
C(10)	21(2)	26(2)	22(2)	0(1)	10(1)	1(1)
C(10A)	18(2)	26(2)	19(2)	-3(1)	6(1)	1(1)
C(10B)	19(2)	29(2)	22(2)	-4(1)	8(1)	3(1)
C(11)	21(2)	22(2)	25(2)	4(1)	11(1)	3(1)
C(12)	22(2)	27(2)	22(2)	4(1)	8(1)	-3(1)

**Tabelle** Wasserstoffatomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter ( $\cdot 10^3$ ) [ $\text{\AA}^2$ ] für **35**.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
H(1)	6422	5618	3621	35
H(2)	8067	5094	5017	41
H(3)	8254	3322	6276	39
H(4)	7294	1472	7046	39
H(5)	5724	467	6860	43
H(6)	4118	1120	5446	37
H(7)	2600	2107	3526	29
H(10)	4224	5657	2241	27
H(11)	898	3782	1168	27
H(12)	2759	6261	951	30

## 5 Literaturverzeichnis

- [1]. J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 871-892.
- [2]. J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokio, **1995**.
- [3]. E. P. Kyba, R. C. Helgeson, K. Madan, G. W. Gokel, T. L. Tarnowski, S. S. Moore, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2564-2571.
- [4]. E. Fischer, *Chem. Ber.* **1894**, *27*, 2985-2993.
- [5]. D. E. Koshland, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1958**, *44*, 98-104.
- [6]. J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemie*. 5. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, **2003**.
- [7]. H.-J. Schneider, A. Yatsimirsky, *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [8]. J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. Macnicol, F. Vögtle, K. S. Suslick, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Elsevier, Oxford, **1996**.
- [9]. D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem., Int. Edit.* **1996**, *35*, 1155-1196.
- [10]. J. L. Atwood, J. W. Steed, *Supramolecular Chemistry*, WILEY, Weinheim, **2000**.
- [11]. J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, *171*, 737-738.
- [12]. W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*. 2nd corr. print., Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, London, Paris, Tokyo, **1988**.
- [13]. L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem., Int. Edit.* **2001**, *40*, 2383-2426.
- [14]. G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding In Biological Structures*, Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, London, Paris, Tokyo, **1991**.
- [15]. M. M. Conn, G. Deslongchamps, J. Demendoza, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3548-3557.
- [16]. G. A. Jeffrey, *An Introduction of Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, **1997**.
- [17]. Y. L. Cho, D. M. Rudkevich, A. Shivanyuk, K. Rissanen, J. Rebek, *Chem.-Eur. J.* **2000**, *6*, 3788-3796.
- [18]. J. P. Gallivan, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 870-874.
- [19]. P. J. Smith, E. I. Kim, C. S. Wilcox, *Angew. Chem., Int. Edit.* **1993**, *32*, 1648-1650.
- [20]. T. H. Webb, C. S. Wilcox, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 383-395.
- [21]. C. Raposo, C. S. Wilcox, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1285-1288.
- [22]. C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 651-669.
- [23]. M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10887-10893.
- [24]. E. Kim, S. Paliwal, C. S. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11192-11193.
- [25]. K. Nakamura, K. N. Houk, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 2049-2051.
- [26]. E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1210-1250.
- [27]. E. G. Cox, D. W. J. Cruickshank, J. A. S. Smith, *Proc. R. Soc. London A* **1958**, *247*, 1-21.
- [28]. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures-The Structure of Benzene Derivatives Vol. 6*, Interscience, New York, **1969**.
- [29]. G. R. Desiraju, A. Gavezzotti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 621-623.

- [30]. K. C. Janda, J. C. Hemminger, J. S. Winn, S. E. Novick, H. S. J., W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 1419-1421.
- [31]. J. M. Steed, T. A. Dixon, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 4940-4946.
- [32]. R. Laatikainen, J. Ratilainen, R. Sebastian, H. Santa, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11006-11010.
- [33]. S. K. Burley, G. A. Petsko, *Science* **1985**, *229*, 23-28.
- [34]. S. K. Burley, G. A. Petsko, *Adv. Protein Chem.* **1988**, *39*, 125-189.
- [35]. S. K. Burley, G. A. Petsko, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7995-8001.
- [36]. C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525-5534.
- [37]. C. A. Hunter, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 101-109.
- [38]. W. L. Jorgensen, D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4768-4774.
- [39]. R. L. Jaffe, G. D. Smith, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 2780-2788.
- [40]. P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *J. Chem. Phys.* **1996**, *100*, 18790-18794.
- [41]. F. Tran, J. Weber, T. A. Wesolowski, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 1489-1503.
- [42]. S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. M., K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 104-112.
- [43]. K. Müller-Dethlefs, P. Hobza, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 143-167.
- [44]. S. Paliwal, S. Geib, C. S. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4497-4498.
- [45]. F. Cozzi, M. Cinquini, R. Annuziata, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5330-5331.
- [46]. F. Cozzi, J. S. Siegel, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 683-689.
- [47]. S. C. Zimmerman in *Frontiers in Bioorganic Chemistry* (Ed. H. Dugas), Vol. 2, Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, London, Paris, Tokyo, **1991**.
- [48]. R. Foster, *Organic Charge Transfer Complexes*, Academic Press, London, New York, **1969**.
- [49]. J. C. Ma, D. A. Dougherty, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1303-1324.
- [50]. J. Sunner, K. Nishizawa, P. Kebarle, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1814-1820.
- [51]. R. Breslow, *Isr. J. Chem.* **1979**, *18*, 187-196.
- [52]. D. J. Cram, M. Degrandpre, C. B. Knobler, K. N. Trueblood, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3286-3292.
- [53]. H. J. Schneider, *Angew. Chem., Int. Edit.* **1991**, *30*, 1417-1436.
- [54]. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495-2496.
- [55]. C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem., Int. Edit.* **1972**, *11*, 16-26.
- [56]. C. J. Pedersen, *Angew. Chem., Int. Edit.* **1988**, *27*, 1021-1027.
- [57]. J. M. Lehn, *Science* **1985**, *227*, 849-856.
- [58]. D. J. Cram, T. Kaneda, R. C. Helgeson, G. M. Lein, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6752-6754.
- [59]. M. V. Rekharsky, Y. Inoue, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1875-1917.
- [60]. F. Venema, C. M. Baselier, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8661-8664.
- [61]. P. R. Ashton, V. Balzani, M. Clemente-Leon, B. Colonna, A. Credi, N. Jayaraman, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 673-684.
- [62]. F. Diederich, *Cyclophanes*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**.
- [63]. S. M. Ngola, D. A. Dougherty, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4355-4360.
- [64]. D. J. Cram, *Container Molecules and their Guests*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**.
- [65]. R. Warmuth, J. Yoon, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 95-105.
- [66]. A. Collet, J. P. Dutasta, B. Lozach, J. Canceill, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *165*, 103-129.
- [67]. P. D. Kirchhoff, J. P. Dutasta, A. Collet, J. A. Mccammon, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 381-390.

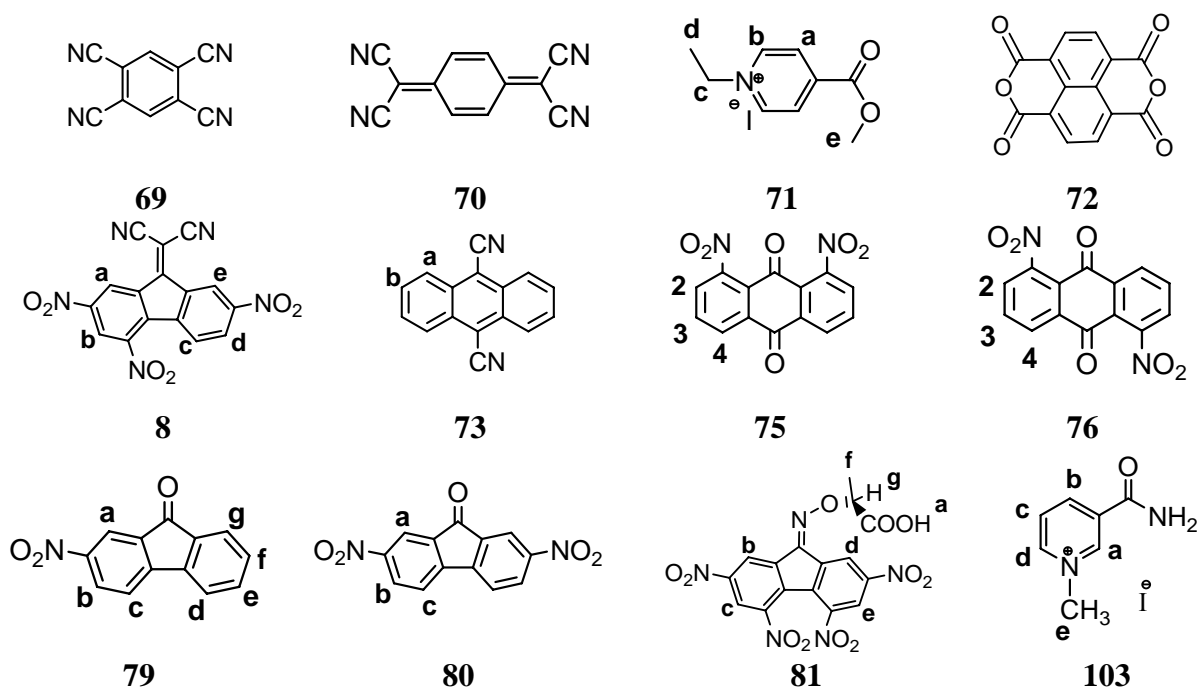
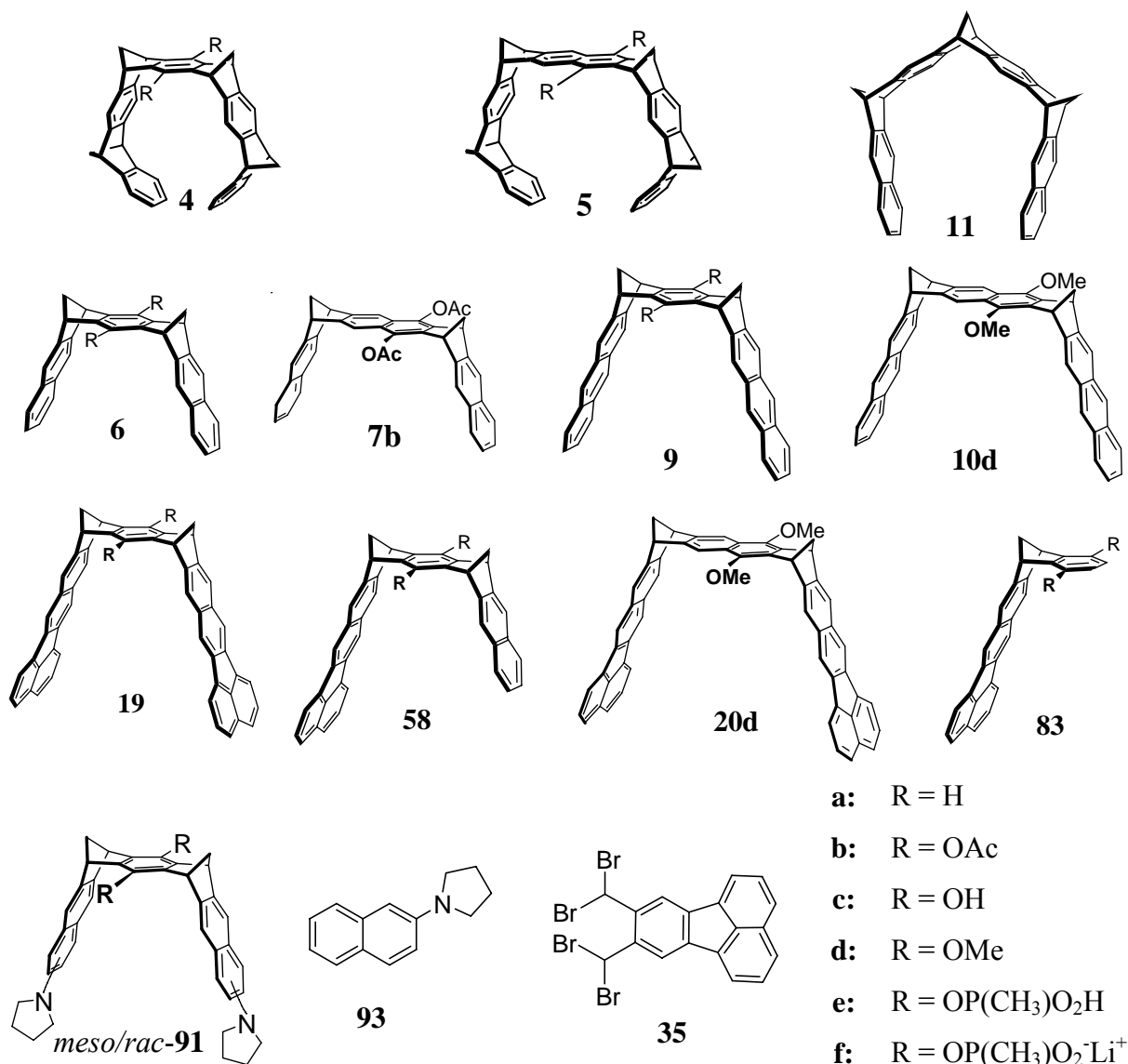


- [68]. Z. L. Zhong, A. Ikeda, S. Shinkai, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1085-1087.
- [69]. C.-W. Chen, H. W. Whitlock Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4921-4922.
- [70]. S. C. Zimmerman, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *165*, 71-102.
- [71]. S. C. Zimmerman, C. M. Vanzyl, G. S. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1373-1381.
- [72]. S. C. Zimmerman, C. M. Vanzyl, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7894-7896.
- [73]. A. E. Rowan, J. A. A. W. Elemans, R. J. M. Nolte, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 995-1006.
- [74]. F.-G. Klärner, J. Benkhoff, R. Boese, U. Burkert, M. Kamieth, U. Naatz, *Angew. Chem., Int. Edit.* **1996**, *35*, 1130-1133.
- [75]. J. Benkhoff, *Dissertation*, Universität GH Essen, Essen, **1994**.
- [76]. F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1987**, *26*, 892-894.
- [77]. F. H. Kohnke, J. F. Stoddart, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1581-1586.
- [78]. M. Kamieth, *Dissertation*, Universität GH Essen, Essen, **1998**.
- [79]. F.-G. Klärner, U. Burkert, M. Kamieth, R. Boese, J. Benet-Buchholz, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1700-1707.
- [80]. U. Burkert, *Dissertation*, Universität GH Essen, Essen, **1999**.
- [81]. M. Kamieth, F.-G. Klärner, F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Edit.* **1998**, *37*, 3303-3306.
- [82]. F.-G. Klärner, J. Panitzky, D. Preda, L. T. Scott, *J. Mol. Model.* **2000**, *6*, 318-327.
- [83]. F.-G. Klärner, J. Panitzky, D. Bläser, R. Boese, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3673-3687.
- [84]. J. Panitzky, *Dissertation*, Universität Essen, Essen, **2001**. Veröffentlicht als: *Supramolekulare Eigenschaften von Klammermolekülen*, Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart, **2002**.
- [85]. F.-G. Klärner, B. Kahlert, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 919-932.
- [86]. B. Kahlert, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, Essen, **2005**.
- [87]. M. Fokkens, C. Jasper, T. Schrader, F. Koziol, C. Ochsenfeld, J. Polkowska, M. Lobert, B. Kahlert, F.-G. Klärner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 477-494.
- [88]. F.-G. Klärner, B. Kahlert, R. Boese, D. Bläser, A. Juris, F. Marchioni, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3363-3374.
- [89]. F. Marchioni, A. Juris, M. Lobert, U. P. Seelbach, B. Kahlert, F.-G. Klärner, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 780-784.
- [90]. M. Lobert, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, Essen, **2005**.
- [91]. F.-G. Klärner, M. Lobert, U. Naatz, H. Bandmann, R. Boese, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5036-5047.
- [92]. C. Jasper, T. Schrader, J. Panitzky, F.-G. Klärner, *Angew. Chem., Int. Edit.* **2002**, *41*, 1355-1358.
- [93]. L. Fabbrizzi, A. Poggi, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 197-202.
- [94]. A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 1247-1250.
- [95]. H. Miyaji, S. Wataru, J. L. Sessler, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1777-1780.
- [96]. R. Wolf, M. Asakawa, P. R. Ashton, M. Gomez-Lopez, C. Hamers, S. Menzer, I. W. Parsons, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, D. J. Williams, *Angew. Chem., Int. Edit.* **1998**, *37*, 975-979.
- [97]. J.-I. Aihara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3193-3197.
- [98]. M. Bendikov, H. M. Duong, K. Strakey, K. N. Houk, E. A. Carter, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7416-7417.
- [99]. K. N. Houk, P. S. Lee, M. Nendel, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5517-5521.
- [100]. S. Madenci, *Diplomarbeit*, Universität-GH Essen, Essen, **2001**.
- [101]. R.-J. Bushby, C. Hardy, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1986**, 721-723.

- [102]. SPARTAN'04, Wavefunction, Inc., Irvine, CA.
- [103]. S. Madenci, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, Essen, **2006**
- [104]. S. Mecozzi, A. P. West, D. A. Dougherty, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1996**, *93*, 10566-10571.
- [105]. T. A. Halgren, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 490-519.
- [106]. J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209-220.
- [107]. M. Lange, *Diplomarbeit*, Universität Essen, **2001**
- [108]. M. N. Paddon-Row, H. K. Patney, K. Harish, *Synthesis* **1986**, 328-330.
- [109]. J. Benkhoff, R. Boese, F.-G. Klärner, *Liebigs Ann. Recl.* **1997**, 501-516.
- [110]. H. A. Wegner, L. T. Scott, A. De Meijere, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 883-887.
- [111]. N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [112]. R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5518-5520.
- [113]. N. Miyaura, T. Tanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513-519.
- [114]. C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, **2003**.
- [115]. T. Kohei, N. Miyaura, *Top. Curr. Chem.* **2002**, *219*, 1-59.
- [116]. R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, New York, **1985**.
- [117]. A. De Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 2379-2412.
- [118]. J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1995**.
- [119]. E.-I. Negishi, C. Copéret, S. Ma, S.-Y. Liou, F. Liu, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 365-393.
- [120]. W. Capri, I. Candiani, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 2-12.
- [121]. E. Klingsberg, *Synthesis* **1972**, 29-30.
- [122]. M. Hanack, R. Großhans, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1243-1247.
- [123]. J. B. Press, *Synth. Commun.* **1979**, *9*, 407-410.
- [124]. M. P. Cava, D. R. Napier, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1701.
- [125]. M. P. Cava, R. L. Shirley, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 654.
- [126]. M. K. Shepherd, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1985**, 2689-2693.
- [127]. M. C. Kloetzel, H. E. Mertel, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4786-4791.
- [128]. E. Clar, A. Mullen, Ü. Sanigök, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 5639-5648.
- [129]. F.-G. Klärner, B. Kahlert, A. Nellesen, J. Zienau, C. Ochsenfeld, T. Schrader, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4831-4841.
- [130]. M. Fokkens, T. Schrader, F.-G. Klärner, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14415-14421.
- [131]. U. Seelbach, A. Nellesen, F. Bastkowski, F.-G. Klärner, unveröffentlichte Ergebnisse
- [132]. F. Mohamadi, N. G. J. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, M. Lipton, C. Caufield, G. Chang, T. Hendrickson, W. C. Still, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 440-467.
- [133]. MacroModel v9.0, Schrödinger, Inc., Portland, OR.
- [134]. C. Gonzalez, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 10105-10110.
- [135]. H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: eine Einführung*, VCH, Weinheim, **1992**.
- [136]. F.-G. Klärner, U. Burkert, M. Kamieth, R. Boese, *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 604-611.
- [137]. M. Kamieth, U. Burkert, P. S. Corbin, S. J. Dell, S. C. Zimmerman, F.-G. Klärner, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2741-2749.
- [138]. TableCurve 2D 5.01, SYSTAT Software, Inc., Richmond, CA.
- [139]. HOSTEST v5.60, University of Pittsburgh, Pittsburgh, PA.
- [140]. A. Job, *Ann. Chem.* **1928**, *9*, 113-203.
- [141]. K. A. Connors, *Binding Constants: The Measurement of Molecular Complex Stability*, Wiley, New York, **1987**.
- [142]. F. Bastkowski, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, voraussichtlich **2007**

- [143]. F. Diederich, K. Dick, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8024-8036.
- [144]. S. P. Brown, T. Schaller, U. P. Seelbach, F. Koziol, C. Ochsenfeld, F.-G. Klärner, H. W. Spiess, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 717-720.
- [145]. C. Ochsenfeld, F. Koziol, S. P. Brown, T. Schaller, U. P. Seelbach, F.-G. Klärner, *Solid State Nucl. Magn. Reson* **2002**, *22*, 128-153.
- [146]. C. Ochsenfeld, J. Kussmann, F. Koziol, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4585-4589.
- [147]. G. M. Loudon, *Organic Chemistry*, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, London, Amsterdam, Sydney, **1984**.
- [148]. T. Schaller, U. P. Büchele, F.-G. Klärner, D. Bläser, R. Boese, H. W. S. Brown, F. Koziol, J. Kussmann, C. Ochsenfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1293-1303.
- [149]. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature (London)* **1985**, *318*, 162-163.
- [150]. R. Taylor, D. R. Walton, *Nature (London)* **1993**, *363*, 685-693.
- [151]. F. Wudl, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1959-1963.
- [152]. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 2054-2097.
- [153]. R. C. Haddon, *Nature (London)* **1995**, *378*, 249-255.
- [154]. A. Hirsch, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *199*, 1-65.
- [155]. E. C. Constable, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 2269-2271.
- [156]. F. Diederich, M. Gomez-Lopez, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 263-277.
- [157]. T. Andersson, G. Westman, G. Stenhagen, M. Sundahl, O. Wennerstrom, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 597-600.
- [158]. Z. I. Yoshida, H. Takekuma, S. I. Takekuma, Y. Matsubara, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 1597-1599.
- [159]. T. Andersson, K. Nilsson, M. Sundahl, G. Westman, O. Wennerstrom, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1992**, 604-606.
- [160]. J. F. Nierengarten, L. Oswald, J. F. Eckert, J. F. Nicoud, N. Armaroli, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5681-5684.
- [161]. M. Numata, A. Ikeda, C. Fukuhara, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6945-6948.
- [162]. P. D. W. Boyd, M. C. Hodgson, C. E. F. Rickard, A. G. Oliver, L. Chaker, P. J. Brothers, R. D. Bolskar, F. S. Tham, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10487-10495.
- [163]. K. Tashiro, T. Aida, J. Y. Zheng, K. Kinbara, K. Saigo, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9477-9478.
- [164]. L. J. Barbour, G. W. Orr, J. L. Atwood, *Chem. Commun.* **1998**, 1901-1902.
- [165]. J. S. Wang, C. D. Gutsche, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12226-12231.
- [166]. J. L. Atwood, L. J. Barbour, C. L. Raston, I. B. N. Sudria, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 981-983.
- [167]. K. Komatsu, K. Fujiwara, Y. Murata, T. Braun, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1999**, 2963-2966.
- [168]. F. C. Tucci, D. M. Rudkevich, J. Rebek, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4555-4559.
- [169]. A. Ikeda, M. Yoshimura, H. Udzu, C. Fukuhara, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4296-4297.
- [170]. D. M. Eichhorn, S. L. Yang, W. Jarrell, T. F. Baumann, L. S. Beall, A. J. P. White, D. J. Williams, A. G. M. Barrett, B. M. Hoffman, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1995**, 1703-1704.
- [171]. L. Y. Chiang, J. W. Swirczewski, K. Liang, J. Millar, *Chem. Lett.* **1994**, 981-984.
- [172]. O. Ermer, C. Robke, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10077-10082.
- [173]. M. Lange, F.-G. Klärner, unveröffentlichte Ergebnisse
- [174]. A. Nellesen, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, voraussichtlich **2007**
- [175]. M. Casas Cartagena, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, Essen, **2007**

- 
- [176]. W. Blokzijl, J. Engberts, *Angew. Chem., Int. Edit.* **1993**, 32, 1545-1579.
- [177]. S. B. Ferguson, E. M. Sandford, E. M. Seward, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5410-5419.
- [178]. D. B. Smithrud, T. B. Wyman, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5420-5426.
- [179]. F. Diederich, D. B. Smithrud, E. M. Sandford, S. B. Ferguson, D. R. Carcanague, I. Chao, K. N. Houk, *Acta Chem. Scand.* **1992**, 46, 205-215.
- [180]. S. B. Ferguson, E. M. Seward, F. Diederich, E. M. Sandford, P. Chou, P. Inocencio-Syweda, C. B. Knobler, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5593-5595.
- [181]. M. Kosugi, M. Kameyama, T. Migita, *Chem. Lett.* **1983**, 927-928.
- [182]. A. R. Muci, S. L. Buchwald, *Top. Curr. Chem.* **2002**, 219, 131-209.
- [183]. J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3609-3612.
- [184]. A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, 34, 1348-1350.
- [185]. J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 1144-1157.
- [186]. M. Campaña Kuchenbrandt, *Diplomarbeit*, Universität Duisburg-Essen, **2003**
- [187]. G. Fukuhara, S. Madenci, J. Polkowska, F. Bastkowski, F.-G. Klärner, Y. Origane, M. Kaneda, T. Mori, T. Wada, Y. Inoue, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 2473-2479.
- [188]. I. B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, Academic Press, London, New York, **1971**.
- [189]. F.-G. Klärner, J. Polkowska, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [190]. J. Meinwald, G. A. Wiley, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 3667-3671.
- [191]. W. R. Vaughan, M. Yoshimine, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 7-12.
- [192]. TURBOMOLE v5.7, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, Deutschland.
- [193]. R. Ahlrichs, M. Bar, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165-169.
- [194]. H. Iwamura, K. Makino, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1978**, 720-721.



# Lebenslauf

Name	Mireia Campañá Kuchenbrandt
Geburtsdatum	21.07.1979
Geburtsort	Barcelona
Staatsangehörigkeit	spanisch
Familienstand	ledig
Anschrift	Am Sonnenberg 75A, 44879 Bochum
September 1985 – Juni 1993	Escola Nausica in Barcelona Schulabschluss: Graduat Escolar
September 1994 – Juni 1996	I.B. Menéndez i Pelayo in Barcelona Schulabschluss: Batxillerat
September 1996 – Mai 1997	C.O.U. (Curs d' Orientació Unversitària)
Mai 1997	P.A.A.U (Proves d' Accés a la Universitat) (Spanisches Abitur)
September 1997	Immatrikulation an der Universitat de Barcelona im Studiengang Chemie
Januar 2003	Abschluss des Chemiestudiums: Llicenciada en Química
April 2003 – Dezember 2003	Anfertigung einer der Diplomarbeit äquivalenten Arbeit „Synthese und Eigenschaften von molekularen Klammern mit Elektronenziehenden Substituenten“ unter der Anleitung von Prof. Dr. F.-G. Klärner
Januar 2004 – Juni 2007	Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Institut für Organische Chemie der Universität Duisburg-Essen, Standort Essen unter der Anleitung von Prof. Dr. F.-G. Klärner
Januar 2004 – September 2007	Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Universität Duisburg-Essen

